

T.  
(043)53  
2021  
Ar 12  
TESIS CARRERA DOCTORADO EN FÍSICA

**FORZADO LENTO DE SUPERFICIES EN ROZAMIENTO: ANCLAJE Y  
FLUJO EN LA BANDA TRIBO-REOLÓGICA**

**Mgtr. Luis E. Aragón**  
**Doctorando**

**Dr. Eduardo A. Jagla**  
Director

**Dr. Martín Sirena**  
Co-director

**Miembros del Jurado**

Dr. Octavio J. Furlong (Universidad Nacional de San Luis)

Dr. Esteban A. Sanchez (Centro Atómico Bariloche)

Dr. Sebastián Bustingorry (Centro Atómico Bariloche)

Octubre de 2020

Grupos de Teoría de la Materia Condensada y Resonancias Magnéticas – Centro Atómico  
Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina

Le dedico mi trabajo a Tatita y a Cata,  
porque mucho de lo que le dediqué a esta tesis  
se lo tendría que haber dedicado a ellas

INVENTARIO: 24174  
20.08.21  
Biblioteca Leo Falicov

## Agradecimientos

He recibido ayuda y apoyo por parte de tantas personas e instituciones que me resulta difícil distinguir y valorar con precisión cada contribución; mas tengo claro que esta tesis se ha desarrollado dentro de la inmensa red de trabajo colaborativo que existe en el ámbito científico y académico, la cual incluye desde aspectos de logística -como traslado o alojamiento-, pasando por aspectos económicos -como financiación de proyectos y conferencias-, aspectos emocionales -como el acompañamiento en momentos de crisis o celebración-, aspectos sociales -como la difusión de la ciencia mediante charlas, visitas y competencias- hasta aspectos educativos -como la discusión desinteresada de problemas ajenos, la enseñanza abierta de conocimiento o la evaluación crítica de trabajos externos-. Estoy muy agradecido de haber sido parte de esta red -tanto a nivel regional, nacional e internacional-, la cual me ha dado una experiencia de vida que me moviliza a actuar en pos de un bien común y me recuerda reiteradamente cada uno de los aspectos mencionados.

He tenido el privilegio de ser parte del grupo de Teoría de la Materia Condensada y del grupo de Resonancias Magnéticas, no solo donde he compartido un ambiente de trabajo muy cómodo y amigable sino también donde se proponen desafíos y generan proyectos activamente. Todos estos años sentí mucho entusiasmo, disponibilidad, confianza y buen diálogo. Gracias Matías por enseñarme y darme rienda en muchos detalles electrónicos, así como por prepararme algún dispositivo o ayudarme a encontrar la fichita que tiene una forma especial y solo entra en otra fichita que tiene forma rara que alguna vez la vi pero no se como se llama. Gracias Virginia por instruirme en tantos detalles del laboratorio, desde pipetas hasta los guantes, desde el ultrasoindo hasta la limpieza, desde el agua milipore hasta los ácidos. Gracias Rubén y Marcelo por guiarme con los taladros, morzas, tornillos y tornillitos. Gracias Javier C. por prestarme con tanta flexibilidad esa bendita fuente que salvó mis experimentos. Gracias Alejandro B. y Martín S. y todos los que han puesto en marcha y puesto a punto el AFM y la sala limpia, ha sido un lujo para mi disponer de estas facilidades. Gracias a la dupla Ale y Seba, que han abierto las puertas, desplegado pizarras y compartido su curiosidad y atención para generar espacios de reflexión en un clima muy ameno. Gracias Tavo por todas las cibernsoluciones a los encontronasos con la informática. Gracias Yuri y Dani por compartir la pasión por la programación. Gracias Jorgito por tu presencia diaria en la oficina, me emociona la simpleza de nuestra amistad silenciosa y alegre, me emociona recordar tu compañía, compartiendo dudas y divagando ideas.

Doy gracias especiales a mis directores por haberme guiado en esta larga travesía. Gracias Edu por tu paciencia infinita, tu empuje firme y tu lucidez ejemplar. Gracias Martín, siempre con un ánimo contagioso y necesario cuando se hace cuesta arriba, sabiendo dejarme solo para que aprenda a ubicarme y rescatándome antes de caer al precipicio.

Otro de los tantos privilegios ha sido poder participar temporalmente del grupo de Física de la Materia Condensada en CEA-SACLAY y del grupo de Geofísica de Colorado School of Mines. Muchísimas gracias a Daniel Bonamy y a Roel Snieder por recibirme con suma atención y cordialidad. También agradezco a Cindy Rountree, Reza Hedayat y Amin Gheibi por compartir sus laboratorios y transmitirme su forma de trabajo. Finalmente agradezco especialmente a Alberto Rosso y Francois Landes. Durante muchos años me han ayudado de diversas formas.

Y en la etapa final, valoro mucho el esfuerzo de los jurados, de mis directores y de Alejandro Butera por seguir con atención este manuscrito y contribuir con sus respectivas devoluciones de formato y contenido.

# Índice de contenidos

Índice de contenidos	iii
Resumen	iv
<b>1. Caracterización y fenomenología de la banda TR:</b>	
<b>Tribología y Reología de superficies confinantes</b>	<b>1</b>
1.1. Corte lento de la banda TR: desde sistemas elásticos hasta viscosos y desde nano hasta geo escalas . . . . .	4
1.1.1. Reseña histórica y estado del arte: de contactos 2D a estructuras 3D . . . . .	6
1.1.2. Respuesta umbral: dúctil vs. frágil . . . . .	9
1.2. Apéndice: conceptos de apoyo . . . . .	16
1.2.1. Condiciones de carga (externas): control, excitación y sensores de procesos internos . . . . .	16
1.2.2. Propiedades y fenómenos de superficie: sensibilidad a la compresión . . . . .	20
1.2.3. Condiciones ambientales (normales): fuentes de temperatura y humedad . . . . .	30
1.2.4. Propiedades mecánicas: elasticidad, plasticidad, viscosidad, inercia y relajación . . . . .	39
<b>2. Modelos mínimos de la banda TR:</b>	
<b>anclaje y flujo sobrearmortiguado ante un forzado lento</b>	<b>45</b>
2.1. Oscilador armónico: flujo promedio de anclajes independientes con envejecimiento . . . . .	46
2.1.1. Leyes de anclaje y flujo: ecuaciones constitutivas de estado y velocidad (E&V) . . . . .	49
2.1.2. Respuesta dúctil vs. frágil: inestabilidad cinética regulada por envejecimiento . . . . .	54
2.1.3. Síntesis y conclusiones . . . . .	63
2.2. Cuerda elástica: flujo colectivo de anclajes interactuantes con dinámica de umbrales . . . . .	65
2.2.1. Dinámica de avalanchas y condiciones de carga . . . . .	67
2.2.2. Respuesta dúctil vs. frágil: criticalidad regulada por las condiciones de carga . . . . .	74
2.2.3. Síntesis y conclusiones . . . . .	81
<b>3. Experimentos de la banda TR:</b>	
<b>anclaje y flujo ante un forzado lento en condiciones ambientales normales</b>	<b>83</b>
3.1. Junturas milimétricas de arenisca . . . . .	83
3.1.1. Respuesta dúctil vs. frágil: inestabilidad cinética . . . . .	84
3.1.2. Procesos de anclaje y flujo: medición por ondas de ultrasonido . . . . .	86
3.1.3. Síntesis y conclusiones . . . . .	89
3.2. Sistemas Nano-Aspereza-Sustrato en Ambiente Húmedo (NASAH) . . . . .	90
3.2.1. Procesos de anclaje y flujo: efectos de la humedad . . . . .	92
3.2.2. Respuesta dúctil vs. frágil: inestabilidad elasto-plástica regulada por el agua . . . . .	101
3.2.3. Procesos de anclaje y flujo: efectos de la escala de deslizamiento . . . . .	108
3.2.4. Síntesis y conclusiones . . . . .	119
3.3. Apéndice: detalles en los experimentos de sistemas NASAH . . . . .	121
3.3.1. Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) . . . . .	121
3.3.2. Desafíos experimentales . . . . .	127
<b>4. Síntesis y conclusiones</b>	<b>131</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>137</b>



# Resumen

Dentro del marco de fenómenos de contacto entre sólidos rígidos y considerando también aspectos presentes en el flujo de líquidos estructurados, estudiamos fenómenos tribológicos y reológicos [TR] que ocurren al cargar mecánica y lentamente superficies que confinan una región delgada que llamamos banda TR. Bajo la hipótesis de que contactos bidimensionales son mecánicamente equivalentes a estructuras de anclaje tridimensionales en sistemas delgados bajo compresión, presentamos a la banda TR como arquetipo para estudiar aspectos genéricos de sistemas en rozamiento. Algunos ejemplos de estructuras de anclaje [pin] que impiden el deslizamiento local de las superficies confinantes son enlaces físicos o químicos, puentes capilares, cadenas de fuerzas entre granos, o dominios sólidos en lubricantes; todos caracterizados por una densidad,  $\theta_{\text{pin}}$ , y un umbral de ruptura,  $\delta\mathcal{E}_{\text{pin}}$  (o escape del mínimo de un potencial).

En este trabajo incluimos una descripción conceptual válida en múltiples escalas de longitud, fortalecida por simulaciones numéricas y mediciones experimentales de sistemas específicos. Entre ellos, realizamos simulaciones del oscilador armónico con dinámica interna y de interfaces elásticas en medios desordenados, e.g. representativas de la dinámica sísmica de sistemas tectónicos. También realizamos experimentos en juntas milimétricas de arenisca y en nanocontactos de sílice. En todos los casos, nos interesa estudiar sistemas y modelos lo más simple posibles, pero que a la vez muestren una dinámica no trivial; e.g. la transición entre una fase de quietud o flujo lento, y una fase de deslizamiento o flujo rápido. A lo largo de la tesis distinguimos las situaciones en las que esta transición es suave o abrupta y presenta valores umbrales en la carga,  $F_{\text{cg}}^{\text{th}}$ , o velocidad.

Nos focalizamos en diferentes tipos de fenómenos TR logarítmicos, e.g.: (i) la carga umbral en función del tiempo de contacto:  $F_{\text{cg}}^{\text{th}}(t_{\text{esp}})$ ; (ii) el rozamiento en estado estacionario, en función de la velocidad y de la escala de longitud de los deslizamientos impuestos por el protocolo de carga [cg]:  $F_{\text{ss}}(\mathbf{v}_{\text{cg}})$  y  $F_{\text{ss}}(\ell_{\text{cg}})$ ; y (iii) la cantidad de deslizamientos abruptos en función de su energía liberada y de su escala de longitud:  $\mathcal{P}(\mathcal{S})$  y  $\mathcal{P}(\ell)$ . Los fenómenos logarítmicos son tales que una variable,  $\mathcal{X}$ , -e.g.  $t_{\text{esp}}$ - o su observable,  $\mathcal{O}$ , -e.g.  $F_{\text{pin}}^{\text{th}}$ - deben estudiarse en más de un orden de magnitud para obtener información mínima de los procesos internos existentes. Típicamente,  $\mathcal{O} \sim \mathcal{X}^m$  u  $\mathcal{O} \sim \log(\mathcal{X})$  de manera que no presentan escalas características a menos de aquellas asociadas a cotas mínimas o máximas de los procesos que afectan la dinámica, tanto a nivel micro como macro; e.g. la frecuencia máxima de activación térmica o el tiempo de latencia de procesos de anclaje. Le damos especial importancia al efecto de las cotas en la respuesta cinética  $F_{\text{ss}}(\mathbf{v}_{\text{cg}})$  y a la influencia del tamaño del sistema en  $\mathcal{P}(\ell)$ .

Entendemos que los fenómenos TR logarítmicos se originan en una competencia entre procesos de anclaje y de flujo (o desanclaje); i.e. procesos que aumentan la resistencia al corte y procesos que favorecen el desplazamiento relativo de las superficies confinantes, respectivamente. Por un lado, observamos que partiendo de una situación de compresión nula, los procesos de anclaje se distinguen por aumentar su intensidad al aumentar la compresión; e.g. compactación, disolución o cataclasis en sistemas granulares porosos, aumento del área de contacto entre superficies planas y rugosas, o ingreso de agua en nanocontactos. Por otro lado, en el límite de cargas de corte lentas, los procesos de flujo se distinguen por aumentar su tasa de acción al aumentar la tensión de corte o velocidad de deslizamiento impuestos por el protocolo de carga; e.g. advección de estructuras de anclaje en sistemas lubricados, intercambio de unidades elementales en sistemas granulares porosos, ruptura prematura de estructuras de anclaje por efectos térmicos o ruido mecánico. La competencia entre procesos de anclaje y de flujo resulta en que  $F_{\text{ss}}(\mathbf{v}_{\text{cg}})$  tenga una forma espinodal tipo  $\mathcal{N}$ , previamente modelada pero aún no reconocida como un aspecto genérico. En este trabajo, extendemos las ecuaciones de fricción de estado y velocidad (ecuaciones constitutivas E&V) originales para reproducir dicha forma espinodal y ajustamos una gran cantidad de experimentos extraídos de la literatura, sobre todo en muestras de halita. En el modelo propuesto, la forma del máximo de  $F_{\text{ss}}(\mathbf{v}_{\text{cg}})$  está vinculada con la saturación o no de procesos de anclaje temporal (envejecimiento), pudiéndose distinguir una clara asimetría o simetría en cada caso. Mediante simulaciones numéricas de protocolos de arranque vinculamos al máximo de la respuesta espinodal con el umbral de fricción, coincidiendo en el límite cuasi-estático donde la carga es suficientemente lenta respecto a la escala de tiempo característica de los procesos de anclaje.

Desde nano a geo sistemas, los efectos térmicos microscópicos son tradicionalmente utilizados para describir las dependencias logarítmicas observadas en el rozamiento,  $F_{\text{Tr}} \sim \log(\mathcal{X})$ , especialmente los fenómenos temporales de envejecimiento y reptación. Aquí presentamos el modelo de anclajes complementarios como alternativa para describir  $F_{\text{ss}}(\mathbf{v}_{\text{cg}})$  y  $F_{\text{ss}}(\ell_{\text{cg}})$ , consistente con un gran número de resultados experimentales (nuestros y de la literatura)

independientemente de si se consideran o no efectos térmicos, y prediciendo en el caso atérmico una variación lineal de  $F_{ss}$  al variar  $v_{cg}$  o  $\ell_{cg}$  en tres órdenes de magnitud, el cual resulta ser el rango más reportado. En el modelo,  $\theta_{pin}$  representa la variable de estado en las ecuaciones constitutivas E&V y propone una ecuación de evolución donde los procesos de anclaje son proporcionales a la porosidad ( $\theta_s - \theta_{pin}$ ) y los procesos de desanclaje son proporcionales a  $\theta_{pin}$  ( $\theta_s$  es la densidad de estructuras de anclaje máxima, e.g. controlada por la rugosidad y compresión de las superficies confinantes o humedad del ambiente).

En las experiencias realizadas identificamos la existencia de múltiples procesos de anclaje y flujo actuando en simultáneo. Presentamos al transporte de agua por la punta nanométrica del microscopio de barrido por sonda (SPM) hacia la banda TR -en contraste e.g. con una condensación termodinámica u absorción por deslizamiento- como la fuente de agua principal que genera la mayor contribución al anclaje en escala nanométrica, i.e. a menos que la humedad sea muy elevada o que se trate de casos excepcionales como en sustratos de mica, identificamos al agua como adhesivo antideslizante en el sentido que aumenta el rozamiento al aumentar la humedad, incluso a nivel molecular y no como condensado macroscópico. Notablemente, el agua también se comporta como lubricante en el sentido que atenúa una respuesta umbral frágil, salvo cuando puede participar de la formación de enlaces químicos dentro de la banda TR, lo cual muestra ser un proceso lento. Por otro lado, presentamos a la cataclasis de granos producido por desgaste de las superficies confinantes como proceso determinante de la respuesta cinética de una junta milimétrica de arenisca, característica de juntas frágiles. Al transmitir ondas de ultrasonido perpendicularmente al plano de contacto, tanto de compresión como de corte, hemos podido identificar de forma independiente cada uno de los términos del modelo de anclajes complementarios, distinguiendo entre procesos de anclaje y flujo temporales y de deslizamiento.

Esperamos que este trabajo disminuya la brecha existente entre la tribología y reología de sistemas en rozamiento y contribuya al desarrollo de una teoría que describa sistemas mecánicos de distinto tamaño y estructura, aparentemente diferentes pero mecánicamente equivalentes.

**Palabras clave:** TRIBOLOGÍA, REOLOGÍA, MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA, INTERFACES ELÁSTICAS, ULTRASONIDO, RESPUESTA CINÉTICA UNIVERSAL

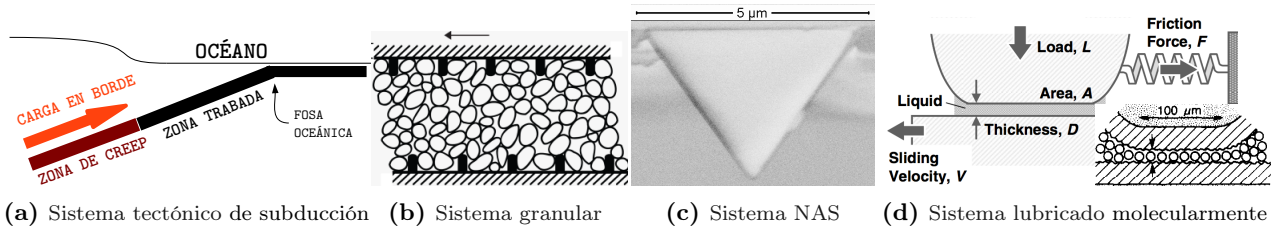
# Capítulo 1

## Caracterización y fenomenología de la banda TR: Tribología y Reología de superficies confinantes

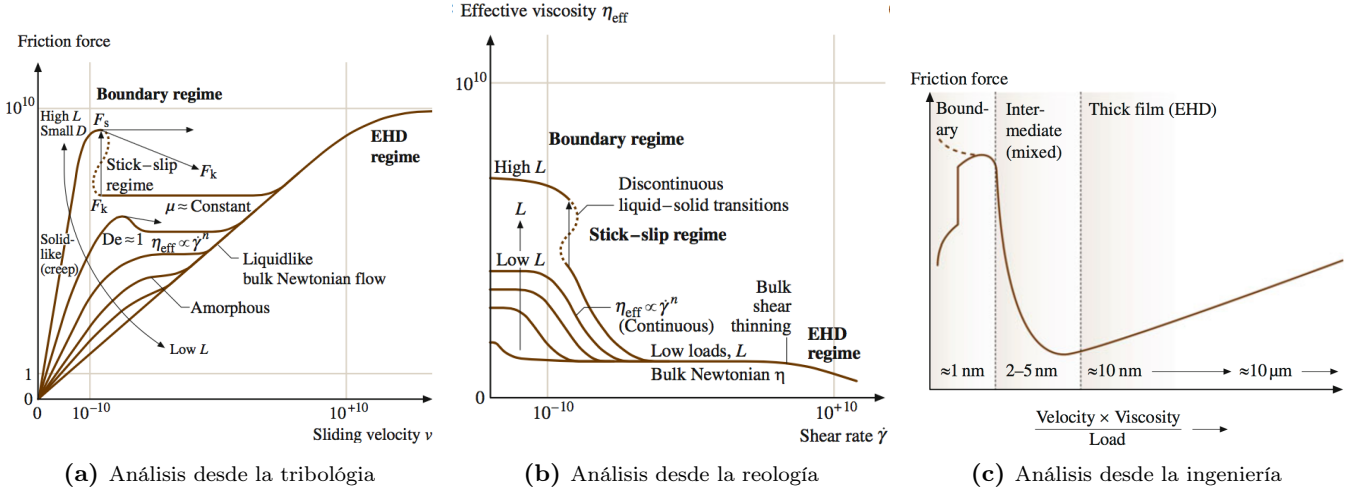
El deslizamiento de las placas tectónicas (Fig. 1.1a), el flujo de granos en la industria alimenticia (Fig. 1.1b), el arranque de un motor, la rotación de un rodamiento lubricado, el posicionamiento preciso y estable de contactos, la caminata de lagartijas sobre paredes verticales, son algunos ejemplos donde fenómenos de contacto entre superficies determinan la dinámica del sistema, desde deslizamientos abruptos o atascamientos hasta derivas lentas apreciables en escalas de tiempo largas. Si bien estos sistemas en rozamiento son estudiados desde sus respectivas disciplinas -e.g. geología (Scholz, 2002), ingeniería, nanotecnología (Bhushan, 2010) o biología (Scherge & Gorb, 2001)- existe un eje común establecido por la tribología (Jane Wang & Chung, 2013) y reología; ciencias introducidas a continuación.

**Tribología** Esta ciencia estudia el deslizamiento relativo de superficies en contacto (cuasi-bidimensionales, [2D]) sujetas a fuerzas mecánicas externas (cargas, [cg]). Los fenómenos tribológicos como la adhesión, lubricación y desgaste se caracterizan por ser fenómenos de superficie (Sec. 1.2.2); más precisamente ocurren en las zonas de contacto donde la resistencia al corte entre ellas o fuerza de rozamiento,  $F_{TR}$ , aumenta con la carga de compresión,  $N_{cg}$ . Además de la dependencia  $F_{TR}$  vs.  $N_{cg}$ , es común reportar la respuesta cinética, donde se estudia el rozamiento en estado estacionario,  $F_{ss}$ , cuando el sistema se desliza a una velocidad promedio,  $v_{ss}$ . Esta respuesta se caracteriza por cambiar con la compresión; e.g. en la figura 1.2a se muestra la respuesta cinética típica de un sistema lubricado (Fig. 1.1d), cuyo espesor,  $h_{TR}$ , es controlado por  $N_{cg}$ . Empero atípico, en esta tesis enfatizamos la importancia de este tipo de estudio para identificar los procesos internos en sistemas en rozamiento.

**Reología** Esta ciencia estudia la deformación o flujo de sistemas condensados (tridimensionales, [3D]) cargados mecánicamente. Los fenómenos reológicos -como la formación de bandas de deslizamiento o la compactación por



**Figura 1.1:** Sistemas mecánicos sujetos a cargas de corte y compresión. (a) La zona trabada presenta una respuesta frágil, mientras que a mayor profundidad y temperatura, la zona de creep presenta una respuesta dúctil. (b) Este sistema granular poroso presenta una carga de corte en la dirección de la flecha. En los experimentos los granos suelen ser micrométricos. (c) Imagen de la punta de un microscopio de barrido por sonda (SPM). Representa una aspereza nanométrica -con curvatura  $R_{SPM} \lesssim 10^2 \text{nm}$ - que al ponerse en contacto con el sustrato lo llamamos sistema NAS. (d) (Yamada, 2009) Esquema de un aparato de fuerza de superficie (SFA). Este instrumento es comúnmente utilizado con superficies de mica de manera de obtener contactos milimétricos atómicamente planos. De esta manera, la rugosidad no afecta al lubricante. Se quiere enfatizar las siguientes diferencias respecto a los contactos establecidos con SPM: (i) Los radios de curvatura utilizados son mucho mayores  $R_{SFA} \sim 10^7 \text{nm}$ . (ii) Las superficies son de mica o films delgados depositados sobre mica que representan superficies ordenadas molecularmente en contraste con la mayoría de las puntas de SPM que son amorfas. (iii) Los contactos son menos rígidos (debido a los adhesivos utilizados para pegar las láminas de mica) y las deformaciones son mayores ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ). (iv) Se estudia lubricación de borde donde el lubricante presente espesores moleculares (Israelachvili, 2011; Drummond & Israelachvili, 2001; Homola *et al.*, 1990).



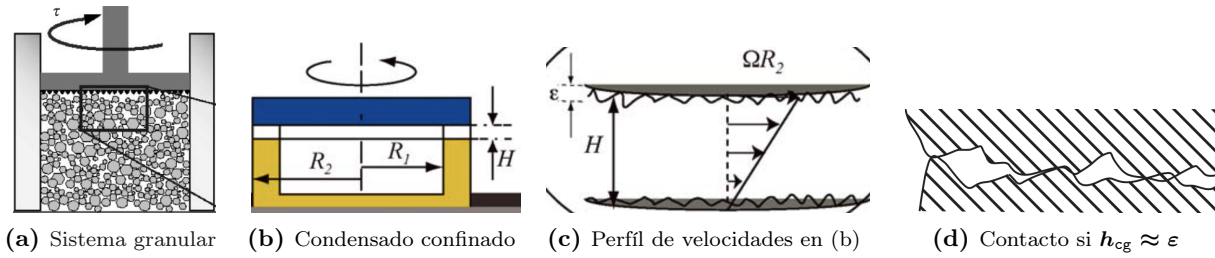
**Figura 1.2:** (Ruths & Israelachvili, 2011). Ejemplo de la correspondencia existente entre un análisis tribológico y reológico de un sistema lubricado. También mostramos la forma de presentar los datos en ingeniería mecánica conocida como curva de Stribeck. A alta velocidad se identifica el régimen elasto-hidrodinámico (EHD) en donde el espesor del lubricante,  $h_{TR} \equiv D$  (Fig. 1.1d), es mucho mayor al tamaño de las unidades elementales; e.g. en (c) se indica que para lubricantes típicos, en este régimen  $h_{TR} > 10\text{nm}$ . En este caso, se habla de un flujo newtoniano característico de fluidos simples donde la resistencia al corte en estado estacionario es lineal con la velocidad:  $F_{ss} = \eta v_{ss}$ . La constante de proporcionalidad representa la viscosidad del lubricante en volumen, i.e. sin efectos de las superficies confinantes. Si bien en (a) no se muestra que este régimen presenta una dependencia con la compresión,  $N_{cg} \equiv L$ , una situación más realista es que exista un corrimiento vertical con  $N_{cg}$ , como se muestra en la figura 1.4a. En el límite de velocidad nula, independientemente del valor de  $N_{cg}$ , el rozamiento se anula manifestando el carácter líquido del sistema, i.e. siempre hay flujo si se espera suficiente tiempo. En un rango intermedio de velocidades, la viscosidad del sistema aumenta al aumentar la compresión y eventualmente surge una respuesta cinética espinodal tipo  $\mathcal{N}$ .

deslizamiento- se caracterizan por ser fenómenos internos y disipativos que alteran la posición relativa de los elementos que constituyen al sistema. Esto resulta en un flujo de los mismos o en cambios de la morfología del sistema. Estos elementos pueden ser átomos o moléculas en el caso de fluidos incompresibles, monómeros en el caso de estructuras poliméricas, granos sólidos en el caso de sistemas granulares porosos o rocas en el caso de sistemas tectónicos. En contraste con experimentos tribológicos donde se suele controlar  $N_{cg}$ , en reología se suele controlar el volumen del sistema mediante el control de su espesor,  $h_{cg}$ .<sup>1</sup> E.g. en la figura 1.3b se esquematiza un reómetro de torsión donde la placa azul y el soporte amarillo (de radio interno y externo  $R_1$  y  $R_2$ ) confinan un condensado (volumen blanco). La placa azul gira con velocidad angular  $\Omega_{cg}$  de manera que la velocidad del condensado cerca de los bordes es aproximadamente  $\Omega_{cg} R_2$ , donde su tasa de corte se define como  $\dot{\gamma}_{cg} := \Omega_{cg} R_2 / h_{cg}$  (Fig. 1.3c). En esta disciplina, la resistencia a la deformación del sistema en estado estacionario se grafica en un mapa de la viscosidad,  $\eta$  en función de  $\dot{\gamma}_{cg}$  (Figs. 1.2b y 1.4b).

La primera observación medular en nuestro trabajo es que, a menos de notables excepciones, existe un amplio espacio de parámetros en donde los sistemas en rozamiento cargados lentamente presentan propiedades tanto tribológicas como reológicas. Enfatizamos que esto ocurre en sistemas de tamaño muy diferentes, desde nanocontactos (Fig. 1.1c) hasta sistemas tectónicos (Fig. 1.1). Por lo tanto, como detallamos a continuación, además de seguir la imagen tradicional de superficies sólidas en contacto incorporamos un enfoque reológico que nos lleva a referirnos al estudio de superficies confinantes.

**Superficies confinantes: la banda tribo-reológica** Nuestro ‘objeto’ de estudio principal es lo que llamamos banda tribo-reológica (banda TR) definida de forma abstracta como una región en el espacio donde pueden ocurrir simultáneamente procesos tribológicos y reológicos. La banda TR está delimitada por dos superficies enfrentadas que la comprimen -las llamamos superficies confinantes- e.g. una punta con curvatura nanométrica y un sustrato plano (sistemas NAS, Fig. 1.1c). No solo incluye a las zonas de contacto entre las superficies confinantes sino que entre ellas también se encuentran otras sustancias o cuerpos de menor escala de longitud llamados confinados TR; e.g. condensados de agua, granos obtenidos por desgaste, partículas del ambiente, o aceites lubricantes. En contraste con pensar a un sistema en rozamiento exclusivamente como superficies sólidas en contacto (Sec. 1.2.2), la propuesta de la banda TR permite considerar a la región de transición entre las superficies confinantes como una región donde además de ocurrir procesos tribológicos también ocurren procesos reológicos. Esto permite que

<sup>1</sup> Usamos una notación distinta para las variables impuestas por el protocolo de carga, generalmente con el índice [cg], y las variables que se refieren al sistema en sí, generalmente con el índice [TR] o sin índice, las cuales presentan fluctuaciones y representan la respuesta promedio del sistema al protocolo de carga. En estado de equilibrio, el promedio de ambas variables coinciden; e.g. el espesor  $h_{TR}$  vs.  $h_{cg}$ , la posición  $u$  vs.  $u_{cg}$ , la velocidad  $v$  vs.  $v_{cg}$ , las cargas de compresión  $N_{TR}$  vs.  $N_{cg}$  y de corte  $F_{TR}$  vs.  $F_{cg}$ .



**Figura 1.3:** Esquemas de sistemas experimentales utilizados para medir la resistencia al corte de sistemas condensados viscosos (de viscosidad  $\eta$ ), confinados (de espesor  $D \equiv H \equiv \bar{h}$ ) y comprimidos (carga  $N_{cg}$ ) entre superficies localmente paralelas (de rugosidad  $\varepsilon \equiv w_h$ ). En los experimentos en tribología se controla  $N_{cg}$  y la velocidad de una de las superficies confinantes,  $v_{cg}$ . (b) (Kavehpour & McKinley, 2004) En reología se controla  $h_{cg} \equiv H$  (usualmente entre 0,1 y 2 mm) y en los reómetros de torsión, la velocidad de rotación de una de las superficies confinantes,  $\Omega_{cg}$ . En este caso la superficie que rota es la superior (azul), por lo que la máxima velocidad del condensado es junto a dicha superficie como indica el perfil del velocidades mostrado en (c). (d) (Baumberger & Caroli, 2006) Cuando  $h_{cg} \approx \varepsilon$  este sistema permite controlar  $N_{cg}$ , cambiando de mediciones reológicas a tribológicas. En este límite se forma una juntura adhesiva entre las asperezas de las superficies confinantes.

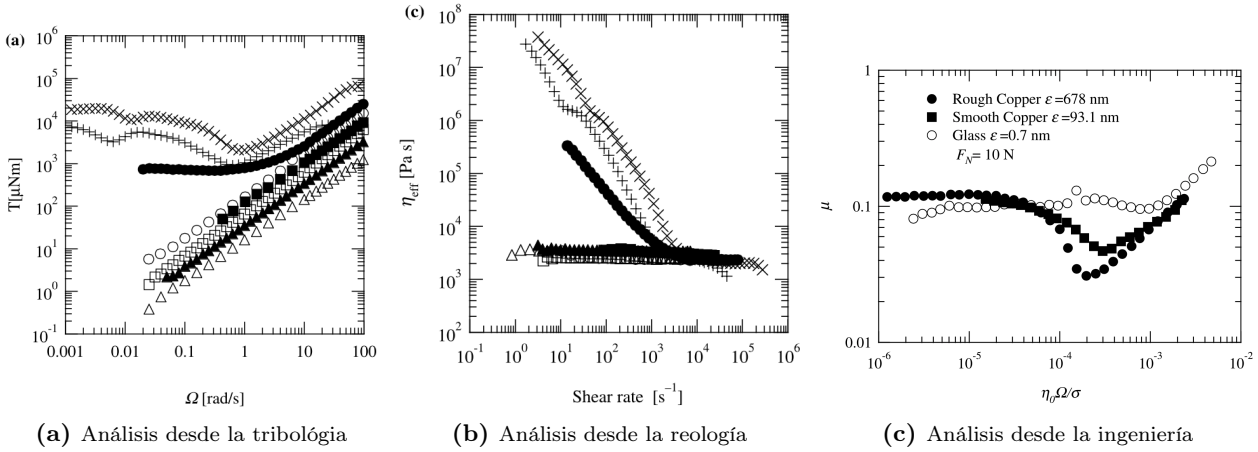
el deslizamiento macroscópico (global) de las superficies confinantes se pueda describir mediante el anclaje y flujo microscópico (local) de estructuras de anclaje (o simplemente anclajes) formadas por los confinados TR y las zonas de contacto bidimensionales. La banda TR lleva el nombre de banda debido a su morfología delgada.<sup>2</sup> Un sistema delgado suele caracterizarse al comparar su espesor promedio,  $h_{TR}$ , con las demás dimensiones que caracterizan a su morfología, que en el caso de la banda TR pueden ser la rugosidad de las superficies confinantes (Fig. 1.3d) o el tamaño de las estructuras de anclaje (e.g. granos de un sistema granular, Figs. 1.1b y 1.3a). Una consecuencia fundamental de esta morfología es que cuando los sistemas delgados son compresibles -i.e. permiten deformaciones en la dirección normal a las superficies confinantes- su sensibilidad a las cargas de compresión es muy alta (comparada con un sistema equivalente de mayor espesor) y se refleja en un aumento cuasi-lineal de las fuerzas de rozamiento al aumentar la compresión; propiedad fundamental de sistemas tribológicos (Sec. 1.2.2). Por otro lado, consideramos que las deformaciones asociadas a la compresión producen cambios en la estructura interna que caracterizamos mediante una densidad (o porosidad) de estructuras de anclaje de manera que ésta aumenta (o disminuye) al aumentar la compresión.

## Estructura de la tesis

Esta tesis pretende integrar conceptos y modelos utilizados en distintas áreas de la ciencia para estudiar sistemas en rozamiento cargados lentamente. La caracterización y fenomenología presentada en el capítulo 1 muestra aspectos diferentes que se pueden estudiar sobre un mismo problema, dependiendo de la disciplina de origen, enfoque deseado o escala espacial y temporal posibles en los experimentos o simulaciones numéricas. Consideramos que esta forma de presentar el problema es relevante ya que permite tener una perspectiva global del tema de estudio y usar herramientas y conceptos de una disciplina en otra, desde física estadística, geofísica, fisicoquímica, nanotecnología y mecánica. Es por esto que el capítulo 1 puede ser de interés para iniciarse en el tema o para expertos de una disciplina que quieran leer sobre otras formas de encarar un mismo tema de estudio. En la sección 1.1 introducimos desde distintos puntos de vista la columna vertebral de nuestro trabajo: la distinción entre una respuesta dúctil y una respuesta frágil de la banda TR al ser cargada lentamente. De forma resumida, esta sección logra remarcar las características fundamentales de varios ejemplos típicos. En contraste, en la sección 3.3 nos extendemos sobre conceptos básicos pero necesarios para completar una visión integral.

En el capítulo 2 presentamos una serie de modelos que buscan incorporar una mínima cantidad de elementos que puedan reproducir aspectos no triviales de la respuesta mecánica de la banda TR. Desde este enfoque, consideramos dinámicas sobrearmortiguadas que simplifican el problema al despreciar los efectos de inercia que puedan existir, focalizándonos en las leyes de anclaje y flujo así como en el protocolo de carga. En la sección 2.1 planteamos variaciones de las ecuaciones de fricción de estado y velocidad (E&V) tradicionales, de manera de poder ajustar o interpretar la respuesta cinética de un amplio grupo de resultados experimentales extraídos de la literatura y nuestros resultados presentados en el capítulo 3. Para esto consideramos dos formas diferentes de incorporar escalas temporales y espaciales características que determinan cotas mínimas y máximas en los procesos de anclaje. En la sección 2.2 realizamos simulaciones numéricas del caso más simple de los sistemas elásticos en medios desordenados (EMD): una cuerda elástica atérmica cargada lentamente y cuya evolución en un paisaje energético estocástico la interpretamos como el flujo de las estructuras de anclaje de una banda TR. Nos centramos en estudiar el rol de la distribución espacial de la carga externa en la escala de longitud máxima que caracteriza a los deslizamientos.

<sup>2</sup>La banda TR resulta análoga a las bandas de deslizamiento que ocurren dentro del volumen de un sólido con la principal diferencia de que aquí la región de deslizamiento ya está definida.



**Figura 1.4:** (Kavehpour & McKinley, 2004). Mediciones obtenidas con un reómetro de torsión esquematizado en la figura 1.3b. Ejemplo de la correspondencia existente entre el análisis tribológico y reológico de un sistema lubricado. También presentamos la forma de presentar los datos en ingeniería mecánica conocida como curva de Stribeck. Notar la similitud con las tendencias fenomenológicas presentadas en la figura 1.2

En el capítulo 3 presentamos resultados experimentales (nuestros y de la literatura) en dos sistemas de tamaño muy diferente, los cuales -a menos de ciertas excepciones- se desarrollan en condiciones ambientales normales. En la sección 3.1 estudiamos la respuesta mecánica de juntas milimétricas de arenisca las cuales durante el deslizamiento generan granos de roca dentro de la banda TR, responsables de los procesos de anclaje y flujo que generan un máximo en la respuesta cinética. Las mediciones mecánicas realizadas con un aparato de corte directo se distinguen por estar complementadas por mediciones geofísicas de ondas de ultrasonido que mejoran la interpretación de los procesos de anclaje y flujo que ocurren en la banda TR. En la sección 3.2 presentamos experiencias que utilizan un microscopio de barrido por sonda (SPM) comercial para estudiar la respuesta mecánica de nanocontactos en sistemas nano aspereza-sustrato (NAS). Interpretamos los resultados en términos de varios procesos de anclaje y flujo vinculados al agua. Finalmente, en el capítulo 4 sintetizamos e integramos los capítulos previos.

## 1.1. Corte lento de la banda TR: desde sistemas elásticos hasta viscosos y desde nano hasta geo escalas

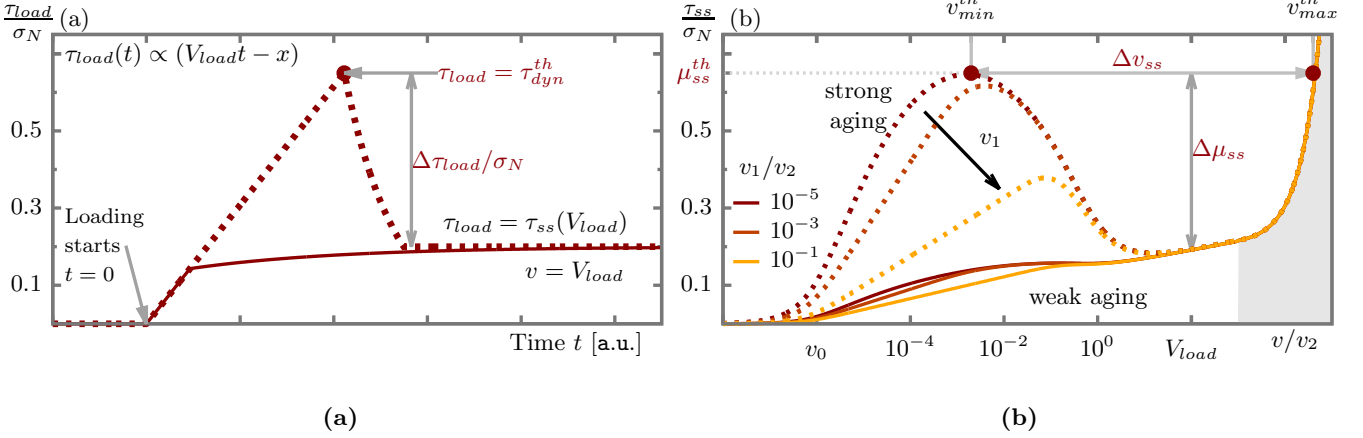
Al aplicar una carga de corte a la banda TR, se suele clasificar a la fuerza de reacción que se opone a la carga,  $F_{TR}$ , de acuerdo a la velocidad de desplazamiento del centro de masa de la banda TR,  $v$ , y su aceleración  $\dot{v}$ . En general, esta reacción se suele llamar fricción, aquí nos referimos al rozamiento para enfatizar que es una fuerza de superficie y distinguirlo de la fuerza de fricción interna de un sólido 3D:

- **Fuerza de rozamiento estática:** En el caso estático donde  $v = 0$ , la carga aplicada sobre el objeto,  $F_{cg}$ , no es suficiente para iniciar el deslizamiento relativo entre el objeto y el sustrato. La fricción estática se opone a  $F_{cg}$  de manera de mantener un equilibrio de fuerzas. Esto sucede mientras que  $F_{cg}$  es suficientemente baja. Si es mayor a un valor umbral  $F_{pin}^{th}$  -llamado umbral de fricción estática, umbral de rozamiento o fricción de Coulomb-<sup>3</sup> el sistema no puede mantenerse en equilibrio y se desliza. Este umbral es la propiedad más importante que va a caracterizar al régimen estático de rozamiento<sup>4</sup> y existen muchas sutilezas alrededor de su definición. Por ejemplo, si se considera que  $F_{pin}^{th}$  es la mínima fuerza que se debe aplicar a un objeto para iniciar el deslizamiento de su superficie en contacto, esta definición muestra que el valor del umbral depende de la precisión con la que se puede medir el deslizamiento. De esta manera, el umbral de rozamiento estático macroscópico puede ser mayor al umbral de deslizamiento microscópico (e.g. Yang *et al.*, 2008).
- **Fuerza de rozamiento cinética ( $F_{ss}$ )** En este caso nos referimos a la situación **estacionaria** donde el objeto y el sustrato presentan una velocidad relativa finita, i.e.  $v \equiv v_{ss} > 0$ . Durante este movimiento, se disipa energía al generar calor, vibraciones sonoras, deformaciones o incluso desgaste de los contactos. Para mantener dicho movimiento la carga externa,  $F_{cg}$ , realiza un trabajo igual a la energía disipada, determinando el valor de  $F_{ss}$ . Las

<sup>3</sup>Popova & Popov (2015) muestran que el concepto presentado por Coulomb puede incluir también un término adhesivo (Popov, 2010, p. 339), mientras que Pugno *et al.* (2013) se refieren erróneamente al término de Coulomb exclusivamente a la parte proporcional a la fuerza normal y consideran el término constante como una generalización.

<sup>4</sup>Por esto mismo, es muy común que al hablar de la fricción estática, se estén refiriendo al umbral, sin aclaración alguna; (e.g. Müser, 2008; Capozza & Urbakh, 2012). Por lo que uno debe tener en cuenta el contexto para aclarar si se refieren o no al umbral. En contraste, la curvatura del potencial efectivo que describe al sistema es otra propiedad que caracteriza a este régimen.





**Figura 1.5:** (a) Esquema de dos respuestas típicas de un sistema en rozamiento ante un protocolo de arranque. Se aplica una carga elástica a tasa constante  $\mathbf{F}_{cg}(t) = k_{cg}(\mathbf{v}_{cg}t - \mathbf{u})$  la cual impone una velocidad final  $\mathbf{v}_{cg}$ . La carga comienza a  $t = 0$ . Luego la señal  $\mathbf{F}_{cg}(t)$  se desvía de un aumento lineal cuando la banda TR alcanza una velocidad cercana a  $\mathbf{v}_{cg}$ . En línea punteada se presenta una respuesta sólida caracterizada por una carga umbral,  $\mathbf{F}_{cg}^{th}$ , y una caída de fuerza  $\Delta\mathbf{F} := \mathbf{F}_{cg}^{th} - \mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg}) > 0$ , donde  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg})$  es el valor del rozamiento en estado estacionario alcanzado a tiempos largos. En contraste, la línea continua muestra una respuesta líquida con un umbral menor al valor estacionario. (b) Estado estacionario del coeficiente de fricción,  $\mu_{ss} := \mathbf{F}_{ss}/N_{cg}$ , en función de la velocidad,  $\mathbf{v}_{ss}$ , (en escala logarítmica) dado por el modelo de anclaje espinodal E&V, Ec. 2.27. Consideramos una situación de envejecimiento débil ( $\beta = 0,1$ ; líneas continuas) y fuerte ( $\beta = 1$ ; líneas punteadas). Los procesos de envejecimiento son relevantes entre  $\mathbf{v}_<$  y  $\mathbf{v}_>$ . Para cada  $\beta$ , variamos logarítmicamente  $\mathbf{v}_<$  (aumenta en la dirección de la flecha). En el caso de  $\mathbf{v}_</\mathbf{v}_> = 10^{-5}$  y  $\beta = 1$ , los puntos grandes marcan las velocidades  $\mathbf{v}_<^{th}$  y  $\mathbf{v}_>^{th}$  a las cuales  $\mu_{ss}$  es igual al umbral  $\mu_{ss}^{th}$ . La región sombreada muestra cualitativamente una dependencia supra-log que rápidamente frena deslizamientos inestables Bar-Sinai *et al.* (2014). Tomamos arbitrariamente  $\mathbf{v}_>$  como la unidad de velocidad. Los demás parámetros del modelo son los de la figura 2.4.

curvas  $\mathbf{F}_{ss}$  vs.  $\mathbf{v}_{ss}$  son una de las caracterizaciones básicas que debe reportarse sobre un sistema en rozamiento. Su análisis resulta más sencillo que el caso dinámico ya que se reducen los efectos transitorios. La dificultad en maximizar la información que se puede extraer a partir de  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{ss})$  radica en las mediciones a baja velocidad, donde resulta fundamental observar los cambios de  $\mathbf{F}_{ss}$  al variar la velocidad ordenes de magnitud (Cap. 2.1).

- **Fuerza de rozamiento dinámica ( $\mathbf{F}_{slip}$ )** Es común no distinguir entre  $\mathbf{F}_{ss}$  y  $\mathbf{F}_{slip}$  ya que en ambas situaciones el objeto y el sustrato se deslizan a una velocidad relativa finita,  $\mathbf{v} > 0$ . Al hablar de rozamiento dinámico nosotros queremos enfatizar que además de incluir las situaciones de deslizamiento estacionario, también considera situaciones transitorias donde  $\dot{\mathbf{v}} \neq 0$ .  $\mathbf{F}_{slip}$  puede definirse como la energía disipada por unidad de distancia desplazada.

Es común que el rozamiento estático y dinámico se presenten como dos procesos independientes, e.g. ecuaciones de Amonton-Coulomb 1.10. Sin embargo, como detallamos más adelante, a baja velocidad, están relacionadas. Esto se ve en las experiencias que estudian como es el arranque, e.g. protocolos Carga-Espera-Carga (Sec. 1.2.1), las cuales se intentan modelar mediante las ecuaciones constitutivas E&V (Sec. 2.1.1), dando una descripción más precisa mediante ecuaciones para una única fuerza de rozamiento que incluye ambos límites. En este marco nos preguntamos en qué condiciones es razonable pensar que el rozamiento cinético coincida con el umbral estático, i.e.  $\mathbf{F}_{ss} \rightarrow \mathbf{F}_{pin}^{th}$  cuando  $\mathbf{v} \rightarrow 0$ .

La figura 1.5 manifiesta una de las grandes motivaciones de nuestro trabajo: tratar de aclarar el vínculo entre la respuesta umbral de un sistema y su respuesta cinética. En la figura 1.5a presentamos un esquema de las dos respuestas mecánicas típicas ante un protocolo de arranque con una carga elástica que inicialmente aumenta a tasa constante  $\dot{\mathbf{F}}_{cg} = k_{cg}(\mathbf{v}_{cg} - \mathbf{v})$  (Ec. 2.3), donde  $\mathbf{v}_{cg}$  y  $\mathbf{v}$  son las velocidades de la carga externa y del centro de masa de la banda TR, respectivamente. Una respuesta líquida (línea continua) se caracteriza por un aumento suave y monótono de  $\mathbf{F}_{cg}(t)$  hasta alcanzar su valor estacionario  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg})$ . En contraste, en una respuesta sólida (línea punteada),  $\mathbf{F}_{cg}(t)$  presenta un máximo y una caída de magnitud  $\Delta\mathbf{F} := \mathbf{F}_{cg}^{th} - \mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg}) > 0$ ; i.e. existe una carga umbral,  $\mathbf{F}_{cg}^{th}$ , a partir de la cual la velocidad de la banda TR sobrepasa temporalmente la velocidad impuesta,  $\mathbf{v}_{cg}$ . No obstante imprecisa, esta clasificación es ampliamente utilizada debido a su fácil implementación: la mera observación de un pico relativamente abrupto en la curva de carga. El estudio de las condiciones en las cuales un sistema o modelo presenta una respuesta u otra es de interés práctico, e.g. se puede estar interesado en atenuar las liberaciones abruptas de energía que suelen ocurrir en sistemas que presentan una respuesta sólida, o se puede buscar aumentar el valor del umbral  $\mathbf{F}_{cg}^{th}$  para mantener anclado a un sistema en una posición fija.

Dado que existen situaciones en las que sistemas sólidos no presentan un pico -e.g. sistemas NAS inertes, Fig. 1.1c- o sistemas lubricados que sí lo hacen -e.g. sistema lubricado molecularmente Fig. 1.1d-, y previendo un posible vínculo entre el pico observado en los protocolos de arranque y un máximo en la respuesta cinética (Fig. 1.5b),

en la sección 1.1.2 proponemos otra terminología que no solo describe naturalmente regímenes característicos de la respuesta cinética sino que también resulta más precisa y a la vez abarcativa. Nos referimos a los términos dúctil y frágil originalmente utilizados en el estudio de la mecánica de sólidos 3D y luego extendido en el ámbito de geología. La respuesta sólida también se llama dinámica de Coulomb o ‘stick-slip’ remarcando que al superar el umbral se cambia de una fase de anclaje a una fase de deslizamiento o flujo rápido. Sin embargo, como enfatizamos más adelante, esta transición de desanclaje puede darse sin la observación de un pico, i.e. el caso en que  $\mathbf{F}_{cg}^{th} \leq \mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg})$ . Por otro lado, por más que no suele ser tenido en cuenta, en general existe un flujo lento durante la fase ‘estática’, tanto más notorio cuanto más cerca se esté del umbral o cuanto más lenta sea la carga o cuanto mayor sea la temperatura ambiente. Por lo tanto, en dichos casos un término más preciso es ‘creep-slip’, refiriéndose a una reptación de pre-deslizamiento o pre-sísmica. A continuación, nos referimos de forma general tanto a una dinámica ‘stick-slip’ o ‘creep-slip’ como respuesta umbral frágil (RUF), enfatizando que hay una transición abrupta entre dos modos de deslizamiento diferentes, uno lento y uno rápido, en contraste con una respuesta umbral dúctil (RUD), donde la transición es suave. Este tipo de transiciones no solo se manifiesta en protocolos de arranque sino que en los casos en que hay un pico, i.e.  $\mathbf{F}_{cg}^{th} > \mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg})$ , también pueden repetirse cíclicamente.

La segunda observación modular respecto a sistemas en rozamiento cargados lentamente es que por más que el corte sea lento -i.e. que haya una transferencia de energía cuasi-estática-, existen regiones del espacio de parámetros donde hay una respuesta umbral, i.e. un valor umbral en la fuerza o velocidad de carga a partir del cual hay un cambio apreciable en un observable, e.g. la posición del centro de masa de la banda TR. En esta sección motivamos nuestro trabajo, por un lado, realizando un resumen histórico del estudio de sistemas en rozamiento (Sec. 1.1.1) remarcando los aspectos universales que ya han sido reconocidos y luego presentando ejemplos paradigmáticos de sistemas en rozamiento que manifiestan una respuesta umbral (Sec. 1.1.2).

### 1.1.1. Reseña histórica y estado del arte: de contactos 2D a estructuras 3D

El prototipo experimental de sistemas en rozamiento estudiado en el ámbito de rozamiento seco entre sólidos es lo que llamamos sistemas milimétricos modelo; presentan tamaño milimétrico -i.e. con escala de longitud máxima,  $L$ , entre el milímetro y el metro-, rugosidad micrométrica -i.e. con escalas de longitud entre el micrómetro y el milímetro-, y se encuentran en condiciones ambientales normales -i.e. temperatura  $\in (0 : 30)^\circ\text{C}$  y humedad relativa  $\in (30 : 60)\%$ . Nuestra vida cotidiana esta llena de estos sistemas, e.g. una goma que se desliza sobre un parabrisas para limpiarlo, una mano frotando sobre la otra o agarrándose de una rama, un objeto en un plano inclinado, una punta de un tocadiscos antiguo girando circularmente sobre un disco de música, o un esquiador deslizándose sobre una pendiente nevada. Los sistemas en rozamiento en general incluyen a cualquier par de superficies sólidas en contacto que presentan resistencia al deslizamiento relativo entre ellas -i.e. existe una fuerza de rozamiento (superficial),  $\mathbf{F}_{TR}$ - y además, dicha resistencia aumenta con la carga de compresión entre ellas,  $\mathbf{N}_{cg}$ . Esto contrasta con sistemas puramente líquidos o sistemas lubricados de espesor milimétrico -sistemas que llamamos fluidos simples-, donde la variable relevante al estudiar la fricción (interna) no es la fuerza de compresión sino el volumen o espesor de confinamiento. Otra variable estudiada es la velocidad de deslizamiento relativo entre las superficies confinantes,  $\mathbf{v}$ . En estado estacionario, su valor medio temporal,  $\mathbf{v}_{ss}$ , esta determinado por el protocolo de carga ya sea el caso en que el protocolo impone la velocidad de deslizamiento,  $\mathbf{v}_{cg}$  (e.g. la velocidad de rotación del tocadisco) o el caso en que impone una fuerza mecánica externa (carga),  $\mathbf{F}_{cg}$  (e.g. la componente del peso del esquiador paralela a la pendiente).

Si bien el estudio de la tribología se remonta a finales del siglo XV con las conocidas investigaciones de Leonardo da Vinci, su avance ha sido sorprendentemente lento (Tabla 1.1). Lo mismo se puede decir acerca de la caracterización de la dinámica sísmica (Tabla 1.2). A continuación presentamos una breve reseña histórica que muestra la evolución de la caracterización y fenomenología encontrada sobre sistemas en rozamiento de manera de poder entender el contexto presente de nuestro trabajo. Terminamos esta sección comentando las áreas en las que ha habido avances recientes y significativos, y en las que consideramos que presentan un potencial de alto impacto en un futuro cercano.

### Siglos XVIII, XIX: respuesta líquida vs. sólida en sistemas milimétricos modelo

Ya en el siglo XVIII se conocía que una gran variedad de sistemas milimétricos modelo presentan el fenómeno de independencia cinética, donde el rozamiento en estado estacionario,  $\mathbf{F}_{ss}$ , no depende de  $\mathbf{v}_{ss}$ . Esto contrasta con los fluidos simples donde la disipación no solo depende como una potencia de la velocidad,  $\mathbf{F}_{ss} \propto \mathbf{v}_{ss}^m$ , -e.g. los fluidos Newtonianos presentan  $m = 1$ - sino que se anula a velocidades suficientemente chicas  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{ss} \rightarrow \mathbf{0}) \rightarrow \mathbf{0}$  (Fig. 1.4a,  $h_{cg} \gg w_h$ ). Desde un punto de vista teórico, esta fenomenología implica que la disipación de un fluido simple se puede anular tanto como uno quiera a costa de extender el tiempo de la dinámica Müser (2008). En cambio, la disipación de sistemas milimétricos modelo aparenta no disminuir al disminuir la velocidad,  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{ss} \rightarrow \mathbf{0}) > \mathbf{0}$ . De hecho otra observación general del rozamiento en sistemas milimétricos modelo es la existencia de un umbral de fricción estática,  $\mathbf{F}_{pin}^{th}$ , mayor al valor de rozamiento cinético ( $\mathbf{F}_{pin}^{th} > \mathbf{F}_{ss}$ ; Fig. 1.5a, línea punteada), y cuyo valor aumenta con el tiempo de contacto previo a iniciar el deslizamiento,  $t_{esp}$ , -fenómeno llamado envejecimiento- con una



1495	<b>da Vinci:</b> escribe en sus notas el rozamiento es proporcional a la carga e independiente del área (nominal) de contacto.
1699	<b>Amontons:</b> reenumera de forma independiente en una publicación científica las observaciones hechas por da Vinci, hoy llamadas ‘leyes de Amonton’ (Jane Wang & Chung, 2013, p. 71). Además agrega que el rozamiento no depende de la velocidad de deslizamiento (Popova & Popov, 2015), completando lo que hoy se conocen como las tres ‘leyes’ de rozamiento (seca).
1781	<b>Coulomb:</b> primera observación de la dependencia temporal del rozamiento estática, así como desviaciones de segundo orden con respecto a las clásicas leyes de rozamiento. <sup>a</sup>
1873	<b>Van der Waals:</b> considera que las moléculas deben atraerse mutuamente con efectos observables en la ley de los gases ideales (adhesión molecular).
1884	<b>Tower:</b> trabajo experimental sobre lubricación hidrodinámica.
1886	<b>Reynolds:</b> trabajo teórico sobre lubricación hidrodinámica.
1939	<b>Bowden &amp; Tabor:</b> trabajo teórico-experimental mostrando la relevancia de la adhesión molecular en el rozamiento entre metales. Mediante experimentos de conducción eléctrica mostraron que el área real de contacto en objetos macroscópicos es mucho menor que el área de origen geométrico, y está formada por asperezas deformadas plásticamente que dan lugar a el rozamiento entre sólidos.
1958	<b>Rabinowicz:</b> introduce el concepto de longitud característica de los contactos.
1966	<b>Greenwood &amp; Williamson:</b> análisis teórico del área de contacto en superficies elásticas rugosas.
1978	<b>Dieterich:</b> trabajo teórico-experimental aplicado al rozamiento entre rocas donde presenta las ecuaciones constitutivas E&V estableciendo una base común entre el rozamiento estático y cinético.
1994	<b>Dieterich &amp; Kilgore:</b> trabajo experimental donde muestra las deformaciones plásticas que evolucionan logarítmicamente en el tiempo produciendo un aumento del área real de contacto.

**Tabla 1.1:** Hitos relevantes al estudio de la sistemas en rozamiento.

<sup>a</sup>Normalmente se le suele adjudicar a Coulomb la observación de que el rozamiento no depende de la velocidad (e.g. Gao *et al.*, 2004), por lo que al hablar de rozamiento de Coulomb muchos investigadores se refieren a una fuerza de rozamiento independiente de  $v$  (e.g. Caroli & Nozières, 1998). Popova & Popov (2015) dan un resumen histórico sobre las investigaciones de Coulomb donde se ve que este es un caso donde la cita es históricamente citada erróneamente. Según lo que ellos presentan, las tres leyes deberían ser llamadas leyes de Amonton y no sólo las primeras dos. Contrariamente, (Israelachvili, 2011, p. 481) dice que las tres leyes deberían ser adjudicadas a da Vinci y no a Amonton.

aparente saturación en un valor característico para el par de superficies en contacto el cual es reportado y utilizado en ingeniería. Esto contrasta con la respuesta al arranque de fluidos simples, donde no existe un umbral de fricción estática (o si existe es tal que  $F_{\text{pin}}^{\text{th}} < F_{\text{ss}}$ ; Fig. 1.5a, línea continua), consistente con la observación previamente mencionada de que  $F_{\text{ss}}(v_{\text{ss}} \rightarrow 0) \rightarrow 0$ .

## Siglo XX: efectos térmicos y envejecimiento geométrico en sistemas milimétricos modelo

En la primer mitad del siglo XX, se propusieron dos conceptos simples que hoy en día se han vuelto medulares en la interpretación de la respuesta mecánica de sistema en rozamiento cargados lentamente: (i) la temperatura ambiente,  $T_{\text{amb}}$ , genera un fortalecimiento cinético logarítmico, i.e.  $F_{\text{ss}}(v_{\text{ss}}) \propto T_{\text{amb}} \log(v_{\text{ss}})$  (modelo Prandtl-Tomlinson); (ii) la rugosidad genera un área de contacto real,  $A_{\text{real}}$ , menor al área nominal,  $\sim L^2$ , tal que la tensión real en cada zona de contacto es  $\tau_{\text{real}} = F_{\text{TR}}/A_{\text{real}}$  (modelo Bowden-Tabor).

Recién en la segunda mitad del siglo XX, el aumento de la precisión de los sistemas experimentales permitió analizar las dependencias  $F_{\text{ss}}$  vs.  $v_{\text{ss}}$  y  $F_{\text{pin}}^{\text{th}}$  vs.  $t_{\text{esp}}$  cambiando  $v_{\text{cg}}$  y  $t_{\text{esp}}$  varios órdenes de magnitud (generalmente

1668	<b>Hook:</b> presenta la idea de que los terremotos representan una reacción elástica a fenómenos geológicos
1884	<b>Gilbert:</b> establece una conexión entre los terremotos y la dinámica de las fallas
1910	<b>Reid:</b> presenta la teoría de ‘elastic rebound’
1912	<b>Wegner:</b> presenta la hipótesis de la deriva continental
1931	<b>Holmes:</b> presenta la hipótesis de que la convección del material fluido en el interior de la tierra da origen a la deriva continental
1958	<b>Carey:</b> presenta la teoría de las placas tectónicas
1960	Comienza la instalación de la ‘Worldwide Standardized Seismic Network’
1966	<b>Brace &amp; Byerlee:</b> presentan la hipótesis de que los terremotos son el resultado de una inestabilidad del tipo ‘stick-slip’.
1978	<b>Dieterich:</b> trabajo teórico-experimental donde presenta las ecuaciones constitutivas E&V

**Tabla 1.2:** Hitos relevantes al estudio de la dinámica sísmica.

no más de tres), manifestando claramente que los fenómenos de rozamiento en múltiples sistemas milimétricos modelo son fenómenos logarítmicos si se cargan lentamente, i.e. presentan cambios lineales en el rozamiento al variar  $\log(v_{cg})$  o  $\log(t_{esp})$  (Burwell & Rabinowicz, 1953). Por ejemplo, esto quiere decir que el fenómeno de independencia cinética históricamente caracterizado, presenta variaciones si se disminuye lo suficiente la velocidad impuesta. En contraste, al estudiar la respuesta cinética de fluidos simples, se puede realizar variaciones en un orden de magnitud para obtener por ejemplo el exponente característico  $m$  o la viscosidad efectiva  $\eta_{ef} := F_{ss}/v_{ss}$  (e.g. notar que en las figuras 1.2b y 1.4b a baja compresión o espesor mayor a la rugosidad,  $\eta_{ef}$  es constante en varios órdenes de magnitud de la velocidad). A medida que los líquidos se mezclan con componentes sólidas (e.g. geles o emulsiones) y los sistemas lubricados se vuelven más confinados, emergen propiedades que deben ser observadas en varios ordenes de magnitud, tanto en el rozamiento como en las variables  $v_{cg}$  y  $t_{esp}$ ; e.g. se suele graficar valores proporcionales a  $\eta_{ef}$  vs.  $v_{ss}$  en escala log-log para detectar cambios en la viscosidad efectiva al cambiar  $F_{cg}$  o  $v_{cg}$ . Estos nuevos sistemas de estudio, llamados líquidos complejos y analizados en el ámbito de la reología, también presentan envejecimiento reflejando la existencia de una estructura interna que evoluciona temporalmente y rigidiza al sistema 3D.

A partir de 1978, con el desarrollo de las ecuaciones constitutivas E&V comenzó una descripción fenomenológica de las dependencias logarítmicas del rozamiento en sistemas milimétricos modelo cargados lentamente, principalmente en rocas, con el fin de entender la dinámica sísmica, la cual recién a partir de 1966 se comenzó a pensar como el resultado de un proceso de rozamiento entre las placas tectónicas. Como aspecto fundamental de las ecuaciones constitutivas E&V se considera la evolución de una o más variables de estado ( $\theta$  o  $\vec{\theta}$ ) que reflejen en campo medio el estado interno del sistema (cuasi-bidimensional [2D]) y las cuales pueden evolucionar tanto en una situación estática como llegar a un valor de equilibrio en una situación cinética. De esta manera, se logró unificar la descripción del rozamiento en condiciones con y sin deslizamiento mediante una única ecuación constitutiva  $F_{EV}(v, \theta)$ . Más específicamente, se considera que el umbral de fricción estática es una fuerza dinámica transitoria cuyo valor no solo esta determinada por la estructura interna del sistema -la cual depende de la historia de deslizamiento- sino también por la velocidad impuesta por la carga,  $v_{cg}$ , i.e.  $F_{pin}^{th} \leftarrow F_{EV}(v_{cg} \rightarrow 0, \theta)$ .

En 1994 se observó ópticamente el crecimiento logarítmico del área de contacto real (Dieterich & Kilgore, 1994), confirmando el origen geométrico del envejecimiento propuesto en los sistemas milimétricos modelo, donde las zonas de contacto se deforman plásticamente debido a efectos térmicos bajo compresión (Fig. 1.24a). A partir de la existencia de un tiempo de latencia por debajo del cual el envejecimiento no puede ocurrir, y utilizando las ecuaciones constitutivas E&V se entendió un mínimo en  $F_{ss}(v_{cg})$  característico de dichos sistemas alrededor de  $v_{cg} \approx 1 \mu m/s$ ; incluyendo superficies metálicas, de cartón, vidrio y rocas (Baumberger & Caroli, 2006). Para ese entonces, este mínimo en  $F_{ss}(v_{cg})$  también había sido caracterizado en el contexto de sistemas lubricados molecularmente (Luengo *et al.*, 1997).

En resumen, al finalizar el siglo XX, la fenomenología universal considerada al estudiar sistemas milimétricos modelo incluye: (i) un aumento del rozamiento con la compresión, (ii) un mínimo en la respuesta cinética logarítmica y (iii) un umbral de fricción estática que aumenta con el tiempo de contacto. Esto se entiende a partir de un flujo térmico en las zonas de contacto tanto en la dirección paralela como perpendicular al deslizamiento, inducidos por las cargas de corte y compresión respectivamente. Un concepto clave que vincula los fenómenos temporales de compresión con la respuesta cinética es que cuando la carga de corte es lenta, los fenómenos temporales tienen un tiempo para desarrollarse proporcional a la lentitud,  $1/v_{cg}$ . En contraste, el rozamiento interno en los fluidos simples no aumenta con la compresión, depende como una ley de potencia de la velocidad y no presenta un umbral al iniciar una carga de corte; sin embargo, como se resume en las curva de Stribeck utilizadas en ingeniería de sistemas lubricados de espesor milimétrico, dichos comportamientos se pierden y se asemejan al de contactos sólidos cuando el espesor de confinamiento se acerca a la rugosidad de las superficies confinantes (Figs. 1.3c y 1.3d  $h_{cg} \approx w_h$ ). Por otro lado, si bien los líquidos complejos no suelen presentar un aumento notable de la resistencia al corte con la compresión, su respuesta cinética presenta cambios logarítmicos y su arranque presenta envejecimiento. Nuestra hipótesis fundamental en esta observación es que la diferencia principal entre los sistemas en rozamiento y los líquidos complejos es su dimensionalidad, i.e. cuanto menor es el espesor que confina a un líquido complejo, su respuesta mecánica más se asemeja a la de un sistema en rozamiento.

## Siglo XXI: respuesta cinética espinodal y envejecimiento estructural en diversos sistemas

Si bien inicialmente la comunidad tribológica consideró que el envejecimiento observado en  $F_{pin}^{th}$  era de origen geométrico luego se diversificaron los sistemas en rozamiento que mostraron distintos tipos de envejecimiento correspondientes a cambios en la estructura interna -llamado envejecimiento estructural- análogos a los que ocurren en sistemas 3D (líquidos complejos y sistemas granulares porosos); e.g. entrelazamiento de cadenas poliméricas, compactación de sistemas granulares porosos, solidificación de lubricantes, condensación de puentes de agua, o formación de enlaces físicos o químicos. Recientemente, Bar-Sinai *et al.* (2014) han propuesto que el mínimo logarítmico en la respuesta cinética de  $F_{ss}(v_{cg})$  previamente identificado en sistemas milimétricos modelo, es un aspecto genérico, incluyendo también sistemas granulares porosos. Además, hemos notado la existencia de dicho mínimo en nanocontactos húmedos (Jinesh & Frenken, 2008; Chang *et al.*, 2017). A partir de una extensa recopilación bibliográfica junto

con mediciones en nanocontactos y juntas milimétricas de arenisca, en esta tesis proponemos que dicho mínimo viene acompañado de un máximo local a velocidades menores, resultando en una respuesta cinética espinodal tipo  $\mathcal{N}$ , tal como ha sido predicho teóricamente [Putelat et al. \(2010\)](#), aunque aún no es reconocido como un aspecto universal de sistemas en rozamiento. Más aún, esta forma espinodal ha sido considerada fundamental para explicar la transición frágil-dúctil que presenta la litósfera al aumentar la profundidad (donde se aumenta simultáneamente la compresión y la temperatura), utilizada para describir la dinámica sísmica de sistemas tectónicos. Además, notamos que una respuesta cinética espinodal y el envejecimiento estructural son controlados por la compresión. A cargas de compresión muy grandes o muy chicas, no se observan ninguno de los dos fenómenos. En la figura 1.5b anticipamos la respuesta cinética del modelo de anclaje espinodal E&V que proponemos en la sección 2.1 buscando alternativas para estudiar este tema. En particular lo utilizamos para vincular la respuesta cinética con una posible respuesta umbral, tema introducido en la próxima sección.

**Avances recientes** Recien en los últimos 40 años los estudios en tribología han crecido radicalmente. Según [Vanossi et al. \(2013\)](#) esto se debe a tres revoluciones que han surgido en áreas muy distintas:

- **Avances teóricos:** el estudio de sistemas complejos ha permitido analizar sistemas desordenados fuera del equilibrio que interactúan con muchos grados de libertad.
- **Avances experimentales:** la invención de instrumentos que miden propiedades tribológicas a escalas nano y micro-métricas ha permitido incorporar datos para corroborar y desarrollar teorías microscópicas.
- **Avances computacionales:** el crecimiento en el poder de cálculo computacional ha permitido avanzar en el estudio numérico de modelos con muchos grados de libertad.

**Impacto a futuro** Además, consideramos que en esta lista se pueden agregar temas más recientes que en el futuro podrán tener un impacto importante en el estudio de sistemas en rozamiento:

- **Avances teóricos:** el estudio de grupo de renormalización funcional aplicado a objetos elásticos propagándose en medios desordenados ha permitido dar una base teórica para describir los cambios de la dinámica efectiva de un sistema al cambiar la escala de observación.
- **Avances experimentales:** las experiencias en las que se observa in-vivo el contacto entre superficies ha permitido incorporar datos fundamentales para el entendimiento de los procesos dinámicos que ocurren en las superficies en contacto ([Rubinstein et al. , 2004](#); [Svetlizky & Fineberg, 2014](#); [Katano et al. , 2014](#); [Weber et al. , 2019](#)).
- **Avances computacionales:** El poder de cálculo de los procesadores individuales está llegando a su límite máximo. La programación en paralelo con procesadores gráficos GP-GPU aplicado a resolver problemas científicos ha surgido recientemente como alternativa para seguir aumentando las capacidades de cálculo numérico, (e.g. [Ferrero et al. , 2013](#)). Tendrá un fuerte impacto en muchas áreas ya que existe una gran cantidad de problemas que son altamente paralelizables. En particular, los programas de dinámica molecular necesitan aumentar las escalas temporales y espaciales simuladas para poder ser comparadas de manera directa con los experimentos. Su programación en paralelo resulta prometedora.

### 1.1.2. Respuesta umbral: dúctil vs. frágil

La terminología dúctil y frágil proviene de la ciencia de materiales e ingeniería mecánica al clasificar cualitativamente los modos de deformación de un material 3D sujeto a cargas externas en base a cuanto puede deformarse antes de perder su integridad y separarse en partes. Apoyados en el uso de dicha terminología en el ámbito de la geología,<sup>5</sup> a lo largo de nuestro trabajo hemos concluido que también resulta apropiada para entender la dinámica de sistemas en rozamiento cargados débilmente, incluyendo sus casos límite: los sistemas lubricados y los sistemas elásticos en medios desordenados (EMD). Con esta perspectiva, consideramos que una respuesta dúctil vs. frágil se puede clasificar de acuerdo a una susceptibilidad dinámica,  $\chi_v$ . Nos referimos al cambio en la velocidad del sistema,  $\delta v := \delta \dot{u}$ , ante un aumento de la carga,  $\delta F_{cg}$ :  $\chi_v := \delta v / \delta F_{cg}$ . Esta susceptibilidad da cuenta de la estabilidad o fragilidad del sistema y consideramos que depende de las correlaciones espaciales y temporales en los eventos microscópicos de anclaje y flujo cuya competencia produce el anclaje o flujo macroscópico. Cuando  $\chi_v$  es suficientemente grande nos referimos a una respuesta umbral frágil (RUF) para enfatizar que se produce una liberación de energía apreciable en escalas macroscópicas y en una escala de tiempo mucho más chica que otras escalas de tiempo características. A medida que la escala de tiempo de la liberación de energía aumenta, tanto en equilibrio como durante un transitorio, nos referimos a una respuesta umbral dúctil (RUD). Dependiendo de las variables que se estudien -genéricamente denotadas  $\vec{\mathcal{X}}$ - o de la escala de longitud o escala de tiempo de observación, se pueden caracterizar distintas inestabilidades umbrales ([Klinshov et al. , 2016](#)), i.e. la existencia de una inestabilidad al alejarse lo suficiente de la curva

<sup>5</sup>E.g. se conoce que materiales frágiles (e.g. rocas silíceas como cuarzo) favorecen una respuesta umbral frágil mientras que materiales dúctiles (e.g. calcita y arcilla) lo inhiben ya que suelen deslizarse por creep ([Persson, 1995](#); [Scholz, 2002](#)).

de equilibrio en algún espacio de fases, normalmente correspondiente a  $\mathbf{F}_{cg} \text{ vs. } \mathbf{u}$  o  $\mathbf{F}_{cg} \text{ vs. } \mathbf{v}$  aunque también puede estudiarse en los planos del tiempo de contacto,  $t_{cont}$  o distancia total desplazada,  $\ell_{des}$ .

### Interpretaciones y ejemplos de una respuesta umbral frágil (RUF)

A continuación presentamos a los sistemas lubricados que, a baja compresión, corte o velocidad, reflejan de forma aislada el aspecto viscoso o líquido de la banda TR. Por otro lado, presentamos al oscilador Prandtl-Tomlinson (PT) y a los sistemas elásticos en medios desordenados (EMD) que, a temperatura cero, contienen de forma aislada el aspecto elástico o sólido de la banda TR. Terminamos la introducción presentando ejemplos de ciclos RUF en sistemas de distinto tamaño.

**Sistemas lubricados bajo compresión** Israelachvili y colaboradores comparan la fenomenología observada en un sistema lubricado desde un punto de vista tribológico y reológico con la tradicional curva de Stribeck analizada en ingeniería mecánica (Fig. 1.2). Si  $N_{cg}$  es baja, se mide la respuesta característica de un líquido Newtoniano, i.e.  $\mathbf{F}_{ss} = \mathcal{A}_{cg} \eta_{3D} \mathbf{v}_{ss} / h_{TR}$ , donde  $\mathcal{A}_{cg}$  es el área donde se aplica la carga y  $h_{TR}$  es la separación media entre las superficies, por lo que  $\mathbf{v}_{ss} / h_{TR}$  representa la tasa de corte,  $\dot{\gamma}$ , sobre el sistema lubricado. Este régimen se llama elasto-hidro-dinámico caracterizado por la viscosidad del lubricante en volumen,  $\eta_{3D}$ , i.e. sin efectos de confinamiento. Al aumentar  $N_{cg}$ , emergen un máximo y un mínimo local en  $\mathbf{F}_{ss} \text{ vs. } \mathbf{v}_{ss}$ , asociado a la formación de estructuras de anclaje que resisten al flujo mostrando una respuesta dúctil con una viscosidad efectiva,  $\eta_{ef} := (\mathbf{F}_{ss} / \mathcal{A}_{cg}) / (\mathbf{v}_{ss} / h_{TR})$ , mayor a  $\eta_{3D}$ . Cuando  $N_{cg}$  es suficientemente alta, y la rugosidad suficientemente baja (e.g. Fig. 1.1d), se da una transición de fase del lubricante a una estructura sólida y frágil generando una dinámica cíclica de formación y ruptura de dichas estructuras de anclaje. Más aún, la ruptura es abrupta y resulta en ciclos RUF. Las curvas de Stribeck<sup>6</sup> (Figs. 1.2c y 1.4c) resumen este comportamiento, donde se muestra la dependencia típica del rozamiento entre dos cuerpos macroscópicos con la velocidad de deslizamiento, carga normal y viscosidad del confinado TR que separa los cuerpos en rozamiento. Se distinguen tres regímenes fuertemente correlacionados con el grosor de la capa del confinado TR ( $h_{cg}$ ) respecto a la rugosidad ( $w_h$ ) de las superficies:

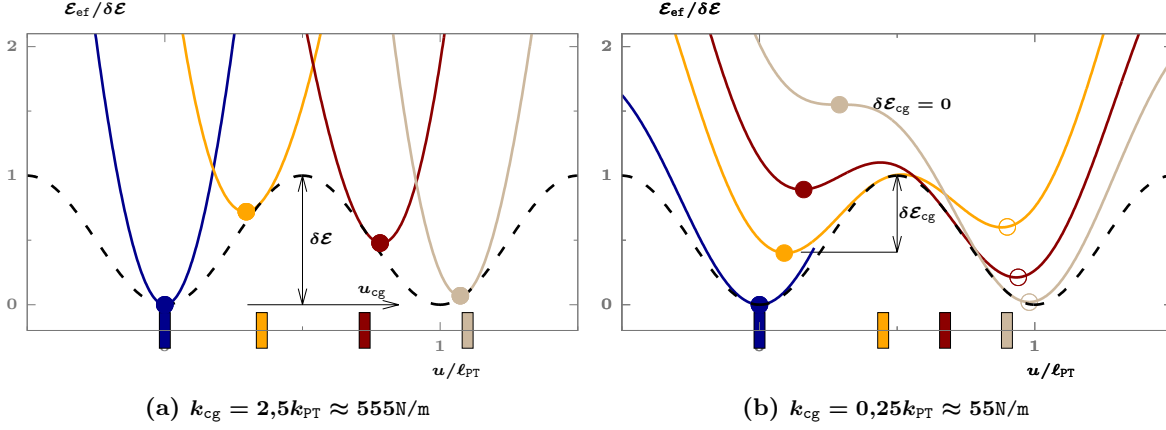
- **I - Lubricación de borde:** En este régimen, el confinado TR se adhiere a una o ambas superficies principales y su espesor es del orden de algunas capas moleculares por lo que la mecánica de fluidos no es apropiada para describir su dinámica (Zhang & Meng, 2015). Se observa en condiciones de baja velocidad (i.e. es particularmente relevante en el arranque y frenado) y altas cargas normales. Debido a la rugosidad de las superficies, en este régimen, el confinado TR no alcanza a separarlas por lo que existen regiones de contacto directo. Es por esto que varios autores suelen considerar a la “fricción seca” o “sólido-sólido” dentro de este régimen.
- **II - Lubricación mixta:** En este régimen, la presión en los contactos es suficientemente baja como para que el confinado TR llene los espacios entre las superficies y las separe. Esto disminuye el área de contacto real ( $\mathcal{A}_{real}$ ) entre los sólidos en rozamiento y consecuentemente el rozamiento entre ellos también disminuye. Este aumento en la separación media también se puede lograr aumentando la velocidad respecto del régimen I, resultando en un debilitamiento cinético. Esto lo entendemos considerando que existen efectos viscosos (o de envejecimiento) en la dirección normal por lo que al cambiar de configuración, el sistema tarda un tiempo en aplicar su normal.
- **III - Lubricación hidro-dinámica o de capa fluida:** A velocidades mucho más grandes o cargas normales muy bajas, la presión en los contactos disminuye considerablemente permitiendo que aumente el grosor de la capa de confinado TR lo suficiente como para que se comporte como un fluido Newtoniano. En este régimen se obtiene que el rozamiento cinético es proporcional a la velocidad y a la viscosidad del fluido. Este régimen es el más estudiado en ingeniería de máquinas a escala micrométrica y es descrito correctamente por las ecuaciones de Navier-Stokes usualmente utilizadas para describir fluidos normales. En este régimen, se suelen usar aceites confinados TR de baja viscosidad para disminuir el rozamiento.

La idea es que variando la velocidad o carga normal se regula el espesor de la capa de confinado TR, e.g. aumentar la velocidad y disminuir la carga normal tiene el mismo efecto de disminuir la presión en las zonas de contacto, resultando en un aumento del espesor de la capa de confinado TR. El contacto sólido-sólido presenta mayor resistencia al deslizamiento que cuando existe una capa de confinado TR; a menos que esa capa sea muy gruesa y los efectos viscosos pasen a ser relevantes.

**Oscilador Prandtl-Tomlinson (PT)** En la sección 2.1 detallamos la descripción de un oscilador armónico. Aquí introducimos brevemente el caso de un oscilador de masa  $M$  y posición  $\mathbf{u}$ , en un potencial periódico,  $\mathcal{E}_{PT}$ , de período  $\ell_{PT}$ , y amplitud pico a pico  $\delta \mathcal{E}_{pin}$ ; e.g.  $\mathcal{E}_{PT} := -0,5 \delta \mathcal{E}_{pin} \cos(\lambda_{PT} \mathbf{u})$  con  $\lambda_{PT} := 2\pi / \ell_{PT}$ . Además, el modelo PT incluye un potencial armónico  $\mathcal{E}_{cg} := 0,5 k_{cg} (v_{cg} t - \mathbf{u})^2$  originado en una fuerza externa de rigidez  $k_{cg}$  y cuyo

<sup>6</sup>En ocasiones se refieren a una fricción tipo Stribeck al utilizar una ley de fricción que presente debilitamiento cinético (régimen II), y muestran que es un aspecto fundamental para la descripción de sistemas milimétricos modelo (e.g. Berger, 2002).





**Figura 1.6:** Oscilador puntual de masa  $M$  (círculos llenos) en un potencial  $\mathcal{E}_{\text{ef}} = \mathcal{E}_{\text{PT}} + \mathcal{E}_k$  presentado en líneas continuas de colores.  $\mathcal{E}_{\text{PT}}(u) = 0,5\delta\mathcal{E}(1 - \cos(2\pi u/\ell_{\text{PT}}))$  se muestra con línea punteada negra y permanece constante en el tiempo.  $\mathcal{E}_k(u) = 0,5k_{\text{cg}}(u - u_{\text{cg}})^2$  (Ec. 1.4). Cada color representa diferentes posiciones de la carga externa  $u_{\text{cg}}$ , indicadas por rectángulos sólidos. Inicialmente se encuentra en un mínimo local correspondiente a  $u_0 = 0$  (curva continua azul). Tomando  $\ell_{\text{PT}} = 0,3\text{nm}$  y  $\delta\mathcal{E} = 1\text{eV}$  se obtiene una rigidez efectiva del potencial Prandtl-Tomlinson  $k_{\text{PT}} \approx 315\text{N/m}$  (a) Sistema rígido en el cual el oscilador sigue prácticamente a la carga externa, i.e.  $|u - u_{\text{cg}}| \rightarrow 0$ , por lo que no existe una dinámica de umbrales sino un deslizamiento suave y continuo. (b) Sistema blando en donde  $k_{\text{cg}} < k_{\text{PT}}$  de manera que el sistema se vuelve metaestable. Este caso es similar al caso  $k_{\text{cg}} = 0,4k_{\text{PT}}$  extensamente analizado por Müser (2011).

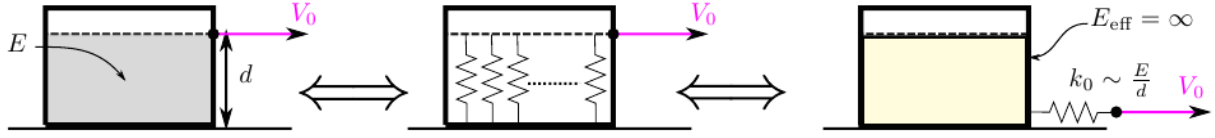
extremo libre se mueve a velocidad constante  $v_{\text{cg}}$ . De esta manera, la ecuación de un oscilador en dicho potencial resulta:<sup>7</sup>

$$M\ddot{u} = F_{\text{TR}}(u) + F_{\text{cg}}(u, t) = -0,5 \delta\mathcal{E}_{\text{pin}} \lambda_{\text{PT}} \sin(\lambda_{\text{PT}}u) + k_{\text{cg}}(v_{\text{cg}}t - u) \quad (1.1)$$

Es decir, la única fuerza de rozamiento actuando sobre el oscilador es debido a la rugosidad del potencial:  $F_{\text{TR}}(u) \leftarrow -\mathcal{E}'_{\text{PT}}(u)$ . Se suele definir el parámetro  $\kappa := \delta\mathcal{E}_{\text{pin}}/\mathcal{E}_{k\text{prd}}$  donde  $\mathcal{E}_{k\text{prd}} := k_{\text{cg}}/\lambda_{\text{PT}}^2$ , es la energía elástica que se puede almacenar en un parámetro de red. El parámetro  $\kappa$  puede representar la fuerza normal en los experimentos de nanocontactos (Maier *et al.*, 2015, p. 103)(Socoliuc & Meyer, 2004) ya que se considera que la compresión aumenta la barrera de energía que caracteriza al potencial. El potencial puede representar la rugosidad del sustrato en donde se desliza el bloque, aunque como enfatiza Hölscher *et al.* (1997), en el contexto de una punta de SPM, el potencial incluye también otros efectos como la distribución de densidad de carga, forma y tamaño de la punta. El modelo presenta dos comportamientos cualitativos distintos dependiendo del valor de  $\kappa$ :

- **Deslizamiento suave;  $\kappa < 1$  (Fig. 1.6a):** Si el resorte de constante  $k_{\text{cg}}$  es suficientemente rígido, se obtiene una única solución de equilibrio estable para cualquier velocidad de la carga externa  $v_{\text{cg}}$ . En este régimen, la energía de la carga externa es mayor a la del potencial a todo instante de manera que la partícula no se ancla, i.e. el bloque no presenta una componente de fricción por parte del potencial periódico. A todo instante el bloque se mueve a una velocidad proporcional a  $v_{\text{cg}}$ , i.e.  $v := \dot{u} \propto v_{\text{cg}}$ , por lo que su dinámica es cuasi-estática en el límite  $v_{\text{cg}} \rightarrow 0$ , tal como ocurre en un sistema líquido.
- **Ciclos RUF atérmicos;  $\kappa > 1$  (Fig. 1.6b):** Si la amplitud del potencial es suficientemente grande, existen dos o tres soluciones que dan lugar a ciclos RUF usualmente denominados ‘stick-slip’. En esta dinámica de no equilibrio, la fuerza de rozamiento cinética se suele definir como el promedio temporal de la fuerza elástica,  $F_{\text{ss}} := \langle F_{\text{cg}} \rangle_t$ , y la velocidad media del oscilador,  $v_{\text{ss}} := \langle v \rangle_t$ , resulta igual a la velocidad impuesta:  $v_{\text{ss}} \leftarrow v_{\text{cg}}$ . En este caso, donde no hay efectos térmicos, si  $v_{\text{cg}}$  es suficientemente chica respecto a la velocidad del bloque durante el deslizamiento -e.g. controlado por la inercia-, se obtiene que la resistencia al deslizamiento no depende de  $v_{\text{cg}}$ :  $F_{\text{ss}} \leftarrow F_{\text{To}} := \pi\delta\mathcal{E}_{\text{pin}}/\ell_{\text{PT}}$ . Dicho de otro modo, si  $\kappa > 1$ , en el límite de  $v_{\text{cg}} \rightarrow 0$ , el modelo presenta una fuerza de rozamiento finita independiente de  $v_{\text{cg}}$ , respuesta característica de un sistema sólido.
- **Flujo micro-sísmico;  $\kappa > 1$  (Fig. 1.7):** La dinámica general se puede interpretar como que la carga externa se aplica sobre el centro de masa con un elemento de rigidez infinita de manera que  $u(t)$  describe la dinámica de una región menor del sistema acoplada al bloque mediante un resorte de constante  $k_{\text{cg}}$  (Persson, 1995). En este caso, el modelo PT atérmico muestra que se obtiene una fuerza de rozamiento independiente de la velocidad cuando existen deslizamientos rápidos en el sistema por más que el centro de masa se mueva arbitrariamente lento (Persson, 2000, p. 16). Este modo de deslizamiento lo llamamos flujo micro-sísmico. Al referirnos a un flujo enfatizamos que  $v_{\text{cg}}$  es baja y al hablar de sismos enfatizamos que hay liberaciones abruptas de energía. Sin embargo, al considerar un

<sup>7</sup>En la sección 1.2.1 presentamos el protocolo Forzado Elástico a Velocidad Constante representativo del potencial armónico  $\mathcal{E}_{\text{cg}}$  aquí utilizado. Por otro lado, Persson *et al.* (2003) realiza una interpretación gráfica de las posibles soluciones a la ecuación 1.1 equivalente a la realizada en la figura 1.8 al describir la ruptura de un enlace adhesivo.



**Figura 1.7:** Este esquema muestra cómo la elasticidad finita de un material (de módulo elástico  $E \equiv G$ ) sujeto a deslizarse a velocidad constante,  $V_0 \equiv v_{cg}$ , puede representarse por un resorte de rigidez  $k_0 \equiv k_{cg}$  sobre el cual actúa la carga externa (Landes, 2016). El esquema de la derecha muestra la interpretación directa del oscilador PT en el cual el bloque representa al oscilador y cuando  $\kappa > 1$ , éste presenta ciclos RUF. En cambio, el esquema del centro muestra que el bloque es forzado con un elemento de rigidez infinita y la rigidez del modelo corresponde a la suma de múltiples resortes en paralelo, cada uno siguiendo una dinámica descrita por el modelo. En este caso, cuando  $\kappa > 1$  decimos que el bloque avanza por flujo micro-sísmico.

sistema plástico debilmente estructurado cuya dinámica se describe como el promedio de múltiples osciladores PT independientes, estos sismos no son del tamaño del sistema por lo que la respuesta macroscópica no es frágil sino dúctil.

**Oscilador Prandtl-Tomlinson con efectos térmicos (PTT)** En la sección 1.2.3 planteamos los efectos térmicos desde un punto de vista general. Aquí enfatizamos que al incluir la posibilidad de saltos prematuros debido a la existencia de fuerzas estocásticas, e.g. la temperatura, el oscilador PT muestra un fortalecimiento cinético logarítmico en la respuesta cinética. Cualitativamente se entiende que en esta situación, cuanto menor es la velocidad, mayor es el tiempo en el cual el oscilador puede avanzar o retroceder debido a la acción de una fuerza estocástica.

- **Flujo térmico;  $\kappa > 1$  (Fig. 1.6b):** Se deducen tres dependencias funcionales: (i)  $F_{ss}(v_{ss}) \propto \log(v_{ss})$  (creep lineal) (Gnecco *et al.*, 2000); (ii)  $F_{ss}(v_{ss}) \propto \log(v_{ss})^{2/3}$  (creep en rampa) (Sang *et al.*, 2001; Persson *et al.*, 2003; Müser, 2011); y (iii)  $F_{ss} \propto \text{arcsinh}(v_{ss}/v_T)$  (creep inverso) (Bar-Sinai *et al.*, 2014; Müser, 2011). Creep lineal considera que la tasa de saltos es constante (Ec. 1.15), mientras que creep en rampa considera que la tasa de saltos es mayor a medida que la posición de la carga externa aumenta. Por otro lado, creep inverso considera la posibilidad de saltos hacia atrás, por lo que es relevante cuando la temperatura es suficientemente alta como para manifestarse antes de que la carga externa aumente y llegue a su umbral. En Müser (2011) se ve como creep en rampa se obtiene analizando la dinámica cerca del valor de rozamiento a temperatura cero,  $F_{T0}$ , i.e. a temperatura alta o cuando la barrera de energía bajo tensión se está por anular:  $\delta\mathcal{E}_{cg} \approx \delta\mathcal{E}_{pin}(1 - F_{cg}/F_{T0}) \rightarrow 0$ . En cambio, en la figura 1.18 se ve como el creep lineal corresponde al extremo opuesto donde la energía umbral del contacto sin tensión prácticamente no es modificada por la carga externa,  $\delta\mathcal{E}_{cg} \approx \delta\mathcal{E}_{pin}$ .
- **Flujo térmico con envejecimiento;  $\kappa > 1$  (Fig. 1.5b):** En la sección 2.1 proponemos el modelo de anclaje espinodal E&V y lo analizamos en detalle. Aquí enfatizamos que cuando se considera que existe un rango de velocidad en el cual la cantidad de osciladores aumenta al disminuir la velocidad (proceso de envejecimiento), se obtiene una respuesta cinética espinodal cualitativamente equivalente a la respuesta cinética de un sistema lubricado bajo compresión.

**Sistemas elásticos en medios desordenados (EMD)** Estos sistemas se pueden pensar como la extensión multi-dimensional del oscilador PT, donde la interacción entre múltiples osciladores ya no es despreciable y el potencial es estocástico. Su estudio tiene como principal objetivo entender y predecir los aspectos fundamentales y universales de sistemas experimentales con muchos grados de libertad interactuantes que presenten propiedades fuertemente determinadas por la competencia entre una interacción elástica efectiva y un desorden espacial fijo en el tiempo. Esta competencia se manifiesta en forma particularmente dramática en la respuesta a un campo externo que tiende a impulsar al sistema en una dada dirección. A temperatura cero, el estado estacionario presenta una transición de desanclaje a un campo crítico o fuerza umbral<sup>8</sup> por debajo de la cual el sistema queda atrapado en un estado meta-estable, y por encima de la cual adquiere una velocidad estacionaria finita. En particular, la dinámica cerca de la transición ocurre como un proceso secuencial llamado avalancha donde partes del sistema se van desestabilizando mutuamente como una reacción en cadena, liberando abruptamente una energía,  $S$ . Este tipo de abstracción teórica ha mostrado ser relevante para una gran variedad de sistemas forzados y fuera del equilibrio donde existe una escala de tiempo lenta a lo largo de la cual el campo externo le transfiere energía al sistema y una escala de tiempo rápida en donde el sistema libera energía; e.g. paredes de dominio magnéticas o ferro-eléctricas, líneas de mojado o vórtices en superconductores. En el marco de sistemas en rozamiento, los sistemas EMD han sido utilizados para estudiar sistemas tectónicos (Jagla & Kolton, 2010a; Aragón *et al.*, 2012) donde el campo externo se origina en el flujo convectivo del magma en el interior de la tierra y las avalanchas representan los terremotos. En cada terremoto de energía  $S$ , existe una caída de la tensión entre las placas tectónicas,  $\Delta F$ , y un deslizamiento relativo,  $\Delta u$ . En

<sup>8</sup>La fuerza umbral se denomina fuerza crítica dado que esta transición puede ser descrita como un fenómeno crítico de no equilibrio con longitudes de correlación divergentes y exponentes críticos no triviales debajo de una dimensión crítica superior.

sistemas suficientemente grandes no hay una única escala de energías liberadas sino que en un rango de energías se observa una distribución estadística tipo ley de potencias  $\mathcal{P}(S) \sim S^{-\tau}$ , i.e. hay muchas más avalanchas de baja energía que de alta energía. Este tipo de distribución caracteriza a sistemas críticos cuando el límite máximo de las energías disipadas,  $S_s$ , diverge en el campo crítico. En los sistemas críticos auto-organizados,  $S_s$  debe ser regulado por el tamaño del sistema. En dichos casos, cuando  $S \approx S_s$  hablamos de una respuesta umbral frágil (RUF), de lo contrario nos referimos a que el sistema presenta una respuesta dúctil avanzando por flujo micro-sísmico, i.e. debido a terremotos de extensión microscópica.

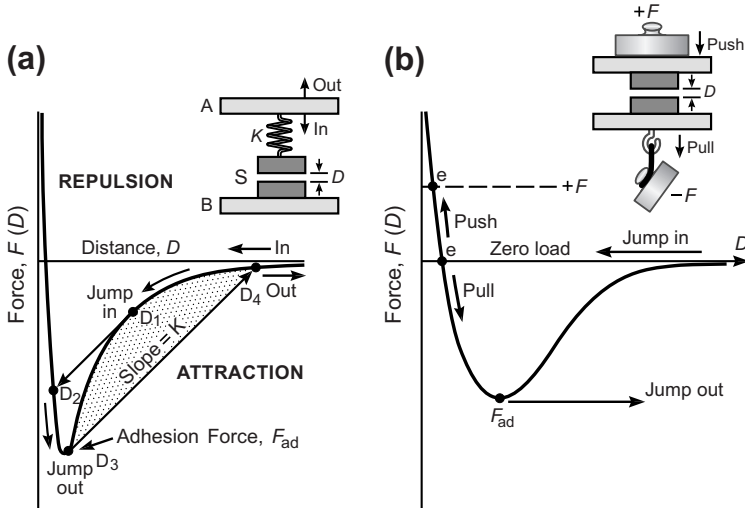
**Ciclos RUF en sistemas de distinto tamaño** Los ciclos RUF de baja frecuencia se observan en una amplia variedad de sistemas en rozamiento cargado débilmente.<sup>9</sup> Se pueden ordenar de acuerdo a la escala típica del deslizamiento de la carga externa durante la fase lenta,  $\Delta u_{cg}$ , o equivalentemente del desplazamiento de la banda TR durante la fase rápida,  $\Delta u$ :

- **Ciclos RUF atómicos en sistemas NAS cristalinos:** Este es el caso más común reportado en la literatura relacionada con experiencias y modelos de nanocontactos en materiales cristalinos. Esta dinámica presenta una periodicidad igual a la distancia entre los átomos y está puramente originada en una inestabilidad elástica tal como describe el oscilador PT; e.g. utilizando un SPM se ha observado en grafito (Deng *et al.*, 2012), en metales (Gosvami *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015), en sales de NaCl (Socoliuc & Meyer, 2004) y en agua Jinesh & Frenken (2006, 2008) (Fig. 3.7).
- **Ciclos RUF nanométricos en sistemas NAS:** Se ha reportado en HOPG (Rastei *et al.*, 2013) y recientemente en óxidos Craciun *et al.* (2016) en condiciones de ultra alto vacío. En la sección 3.2 presentamos mediciones equivalente obtenidas en condiciones ambientales normales. Sin embargo, en sistemas NASAH, lo más común es observar un deslizamiento suave. Según Chen *et al.* (2006), la ausencia de ciclos RUF en un contacto de 25nm de diámetro nominal se entiende a partir de la teoría de Persson (1995) donde habla acerca de la posibilidad de formación de múltiples dominios de anclaje que se rompen y forman constantemente.
- **Ciclos RUF nanométricos en sistemas micro-electro-mecánicos:** Estos ciclos han sido observados por Van Spengen *et al.* (2010). Presentan deslizamientos de 200nm, equivalente a un tiempo de 40ms durante la fase de quietud. Explican sus observaciones incorporando fuerzas estocásticas al modelo PT (ver también las experiencias de Shroff & de Boer (2016a)).
- **Ciclos RUF micrométricos en sistemas lubricados molecularmente:** Al aumentar la velocidad de deslizamiento de sistemas con lubricantes compuestos por moléculas simples (esféricas o de cadenas lineales cortas), se observa una transición de primer orden entre un deslizamiento intermitente y uno suave. Más específicamente, se observa que por debajo de una velocidad crítica,  $v_*$ , la amplitud del ciclos RUF no depende de la velocidad y a  $v_{ss} > v_*$  la amplitud decae abruptamente. En contraste, lubricantes compuestos por moléculas mas complicadas como moléculas con cadenas ramificadas presentan una transición de segundo orden, es decir, la amplitud del ciclos RUF disminuye continuamente hasta anularse a  $v_{ss} > v_*$ . Sin embargo, en este caso se observa que en un rango de velocidades hay un régimen caótico (ver Drummond & Israelachvili (2001) y las citas allí mencionadas acerca de las experiencias con un SFA donde se observa esta fenomenología).
- **Ciclos RUF micrométricos en sistemas milimétricos modelo:** Las experiencias reportadas por Baumberger (1996) son ejemplos típicos de esta dinámica. Observan los efectos de inercia a velocidades mayores y efectos de creep a velocidades menores.
- **Ciclos RUF métricos en sistemas tectónicos:** Un gran número de placas tectónicas -e.g. las placas de subducción (Fig. 1.1a)- presentan ciclos RUF llamados ciclos sísmicos donde los deslizamientos abruptos son del orden de metros y producen los terremotos. La existencia de terremotos de tamaños muy diferentes se ve reflejada en la conocida ley de Gutenberg-Richter modelada por la distribución de avalanchas  $\mathcal{P}(S) \sim S^{-\tau}$  de los sistemas EMD. Las placas presentan una velocidad de deriva alrededor del nm/s y el tiempo en la fase de quietud es típicamente de decenas o centenas de años.

El estudio de los ciclos RUF ha tomado un lugar importante en tribología. Recientemente desde la geología se esta dando lugar al estudio de una dinámica de ‘stick-slip’ lento Leeman *et al.* (2015, 2016), lo que nosotros llamamos una respuesta umbral dúctil, i.e. donde el desplazamiento de las superficies confinantes al superar un umbral ocurre en una escala de tiempo más larga que en un ciclo RUF. En esta tesis proponemos entender los distintos tipos de respuesta umbral analizando la respuesta cinética.

Si bien los ejemplos recién presentados marcan límites de validez opuestos en el esquema de la banda TR -desde nano a geo sistemas y desde sistemas lubricados a sistemas elásticos- todos muestran la existencia de un umbral en

<sup>9</sup>(Ibrahim, 1994) clasifica a la dinámica ‘stick-slip’ como una vibración inducida por fricción y dependiendo de la frecuencia de la vibración les da nombres específicos como ‘chatter’ o ‘squeezing’. Las vibraciones de una cuerda de violín o de las patas de los grillos, son originadas por ciclos RUF de alta frecuencia (en el rango auditivo,  $\gtrsim 1\text{kHz}$ ) comparada con las frecuencias que se estudian en el límite de cargas lentas.



**Figura 1.8:** (Israelachvili, 2011, p. 228) Formación y ruptura de un enlace adhesivo tipo Lennard-Jones al aplicar (a) una carga de rigidez  $k_{cg} \equiv K$  o (b) una carga constante<sup>10</sup> ( $k_{cg} \rightarrow 0$ ). (a) La carga es una recta con pendiente positiva igual a la constante del resorte  $k_{cg}$  determinada por la ecuación  $F_{cg} = -k_{cg}(AS - D) = -k_{cg}AS + k_{cg}D$ . La distancia entre el extremo libre del resorte  $u_{cg} \equiv A$  y la superficie fija  $S$  determina la ordenada. En el proceso de ruptura, partiendo de un enlace libre -i.e donde la fuerza del potencial de interacción  $F_{pin}(D)$  se anula- al agregar la carga elástica, el punto de equilibrio está dado por el cruce entre  $F_{cg}$  y  $F_{pin}$ . A medida que  $u_{cg}$  aumenta dicho punto sigue la forma de  $F_{pin}(D)$ . A partir de  $D = D_2$  aparece más de un cruce entre  $F_{cg}$  y  $F_{pin}$ , i.e. surgen nuevas soluciones de equilibrio. Al llegar al mínimo de  $F_{pin}(D)$  (punto  $D_3$ ), se dice que se llegó al umbral de la fuerza de anclaje,  $N_{adh}$ . El sistema debe saltar abruptamente a la posición de equilibrio más lejana (punto  $D_4$ ), resultando en la ruptura abrupta del enlace (salta una distancia  $D_4 - D_3$ ).

su respuesta mecánica. Aunque de diferente origen en cada caso, la transición en torno a los respectivos umbrales presenta un efecto cualitativamente equivalente sobre la dinámica: el surgimiento de una respuesta inestable en el sentido de que hay una susceptibilidad dinámica,  $\chi_v := \delta v / \delta F$ , que diverge o crece rápidamente al acercarse a una carga umbral,  $F_{cg}^{th}$ . A continuación distinguimos aspectos genéricos de las diferencias existentes entre las dos transiciones previamente mencionadas que describen esta inestabilidad, la primera más conocida como ‘stick-slip’ y la segunda la llamamos ‘creep-slip’.

### Transición de desanclaje atérmica

Nos referimos a la transición atérmica entre un régimen elástico y uno plástico, ya sea de los elementos constituyentes de un sistema en un potencial microscópico o del sistema total en un potencial efectivo a nivel macroscópico. Esta transición está presente cualitativamente en una gran variedad de contextos: la deformación de sólidos (Sec. 1.2.4), la dinámica de un oscilador en un potencial periódico (Figs. 1.6 y 1.18), la ruptura de enlaces adhesivos (Fig. 1.8) y el desanclaje de sistemas EMD (Fig. 3.12). En el marco de sistemas en rozamiento se denomina ‘stick-slip’ o dinámica de Coulomb. La transición de desanclaje corresponde al cambio entre una fase ‘estática’ o de anclaje donde al eliminar la carga externa el sistema recupera su estado inicial y una fase dinámica o de flujo donde el sistema se aleja de un estado inicial disipando energía prácticamente de forma irreversible. Partiendo de una situación ‘estática’, a medida que  $F_{cg}$  aumenta, la resistencia a la carga aumenta instantáneamente equilibrando  $F_{cg}$ . Solo cuando  $F_{cg}$  supera un dado umbral,  $F_{cg}^{th}$ , comienza el deslizamiento o flujo. Como resultado, la fuerza que se opone a la carga debe ser modelada con una función partida:

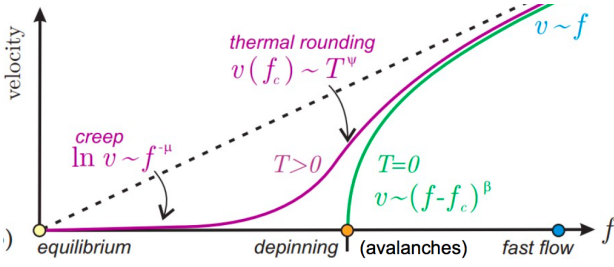
$$F_{TR} := \begin{cases} F_{cg} & \text{si } (F_{cg} < F_{pin}^{th}(\vec{\mathcal{X}}) \ \& \ v = 0) \quad \text{fase sin deslizamiento, anclaje macroscópico} \\ F_{slip}(\vec{\mathcal{X}}) & \text{si } v > 0 \quad \text{fase con deslizamiento o flujo} \end{cases} \quad (1.2)$$

En este marco,  $F_{cg}^{th} \leftarrow F_{pin}^{th}$  representa la tensión de fluencia o límite elástico atérmico utilizados en ingeniería para caracterizar materiales, el umbral de fricción estática a temperatura cero del oscilador PT,  $F_{cg}^{th} \leftarrow F_{T0} := \pi \delta \mathcal{E}_{pin} / \ell_{PT}$ , (Figs. 1.6 y 1.18) o la fuerza de adhesión de enlaces adhesivos,  $F_{cg}^{th} \leftarrow N_{adh}$ , (Fig. 1.8). El desanclaje atérmico de sistemas EMD es particularmente interesante dado que presenta esta transición tanto para su equilibrio, donde  $F_{cg}^{th} \leftarrow f_c$ , (Fig. 3.12,  $T = 0$ ) así como también fuera del equilibrio. En dicho caso, si  $F_{cg} < f_c$ , partiendo de una situación estática,  $v = 0$  y  $F_{cg} = F_*$ , al aumentar la fuerza una cantidad  $\delta F_{cg}$  suficientemente grande, el sistema puede avanzar momentáneamente mediante una avalancha de extensión  $\ell$ ; incluso si  $F_* + \delta F_{cg} < f_c$ . Cuanto más cerca se esté de  $f_c$ ,  $\ell$  aumenta junto con la fragilidad del sistema, e.g. medida mediante la susceptibilidad cinética,  $\chi_v := \delta v / \delta F_{cg}$ , la cual diverge en  $f_c$ .

Tal como se mostró en el oscilador PT, se puede relacionar a  $F_{pin}^{th}$  con una barrera de energía,  $\delta \mathcal{E}$ , que caracteriza un mínimo local de un potencial efectivo del sistema. La curvatura de dicho mínimo comparada con la rigidez de la carga externa va a determinar si la transición de desanclaje atérmica presenta una inestabilidad o ocurre de forma suave, i.e. si es una respuesta umbral frágil (RUF) o una respuesta umbral dúctil (RUD). En contraste, un sistema EMD con efectos térmicos (Fig. 3.12,  $T > 0$ ) no presenta un umbral sino que siempre presenta una respuesta líquida

<sup>10</sup>Si se intenta separar las superficies con un protocolo de fuerza constante, al ir aumentando la fuerza cuasiestáticamente el sistema se separa manteniendo el equilibrio hasta llegar al punto donde la derivada segunda del potencial se anula, o la fuerza presenta un mínimo (punto D3). Al aumentar la fuerza a partir del punto D3, el sistema no tiene otro punto de equilibrio sino que se produce la ruptura abrupta acelerándose libremente.





**Figura 1.9:** (Ferrero *et al.*, 2013) Respuesta cinética cualitativa de un sistema elástico en un medio desordenado (EMD),  $v$  vs.  $f \equiv v_{ss}$  vs.  $F_{ss}$ . En el caso atérmico ( $T = 0$ ) la ecuación 1.2 describe cualitativamente la transición de desanclaje, i.e. la existencia de una fuerza umbral ( $f_c \equiv F_{pin}^{th}$ ) a partir de la cual la cinética cambia de un estado completamente anclado a un flujo estacionario. Al aumentar la temperatura, este umbral se pierde y el sistema fluye para cualquier valor de la carga externa, respuesta característica de un líquido o de un sistema lubricado a baja compresión (Fig. 1.2).

característica de sistemas lubricados a baja compresión (Fig. 1.2). Por otro lado, enfatizamos que esta transición no depende de la tasa de aumento de la carga externa,  $\dot{F}_{cg}$ , a menos que el potencial efectivo cambie con el tiempo. En sistemas donde existen procesos de relajación que producen un envejecimiento de la banda TR (Sec. 1.2.4) se pueden observar ciclos RUF regulados por el tiempo en que el sistema se encuentra sin deslizarse, el cual esta determinado por la competencia entre  $\dot{F}_{cg}$  y la tasa de aumento de  $F_{pin}^{th}$  (Rabinowicz, 1958; Yoshizawa & Israelachvili, 1993; Persson, 1995; Mate, 2008).

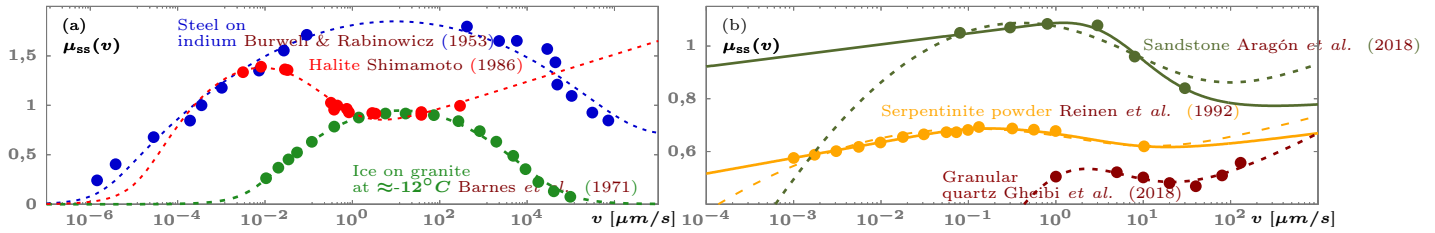
### Transición dúctil-frágil cinética

En general, debido a los efectos de fuerzas estocásticas provenientes del ambiente o sistema de medición, los experimentos reportan un umbral de fricción dinámica,  $F_{cg}^{th} \leftarrow F_{slip}^{th}(\vec{\mathcal{X}})$ , en lugar de un umbral elástico y reversible  $F_{pin}^{th}(\vec{\mathcal{X}})$ . En dichos casos, la dinámica se puede expresar de forma más precisa que la ecuación 1.2 al definir una fase de flujo rápido a velocidades mayores que una velocidad umbral,  $v_{slip}^{th}$ , y una fase de flujo lento a velocidades menores (y en tal caso la tensión debe ser menor al umbral dinámico):

$$F_{TR} := \begin{cases} F_{cg} & \text{si } (F_{cg} < F_{pin}^{th} \text{ \& } v = 0) & \text{anclaje macroscópico, reversible, estático} \\ F_{cg} & \text{si } (F_{pin}^{th} < F_{cg} < F_{slip}^{th} \text{ \& } 0 < v < v_{slip}^{th}) & \text{flujo lento} \\ F_{slip} & \text{si } v > v_{slip}^{th} & \text{flujo rápido o deslizamiento} \end{cases} \quad (1.3)$$

Más precisamente, la imagen microscópica -sobre la cual nos extendemos en la sección 2.2- es que en la fase de flujo lento las estructuras de anclaje pueden avanzar temporal e individualmente más rápido que la carga externa, mas su velocidad media espacial,  $v$ , no supera la velocidad de la carga externa,  $v_{cg}$ . Por el contrario, en la fase de flujo rápido, el sistema es potencialmente inestable por lo que se puede dar que  $v > v_{cg}$ . En estos casos, si  $v$  es muy grande, decimos que el sistema desliza en vez de fluir, enfatizando que la dinámica ya no está descrita por los procesos de anclaje y flujo. La similitud entre las ecuaciones 1.2 y 1.3, sumado al hecho de que generalmente  $v_{slip}^{th}$  es demasiado baja para ser detectada durante las escalas de tiempo y de deslizamiento normales, resulta en que se mal interprete una dinámica ‘creep-slip’ como ‘stick-slip’, i.e. que se considere una transición de desanclaje en lugar de una transición dúctil-frágil. De forma equivalente a la fase sin deslizamiento de la ecuación 1.2, al definir que  $F_{TR} = F_{cg}$  en la fase de flujo lento, enfatizamos que en dicha fase la inercia no participa de la dinámica, independientemente del valor de la masa. En contraste, en las fases de deslizamiento o flujo rápido de las ecuaciones 1.2 y 1.3, los efectos de inercia serán observados si son suficientemente grandes (e.g. Sec. 3.1.1). Los valores de  $F_{slip}^{th}$  y  $v_{slip}^{th}$  dependen del protocolo de carga. En el ejemplo ya discutido de la figura 1.5a, la carga elástica  $F_{cg}(t) = k_{cg}(u_{cg} - u)$  comienza a desviarse de un aumento lineal cuando la velocidad relativa entre las superficies confinantes,  $v := \dot{u}$ , alcanza valores cercanos a  $v_{cg}$ . En consecuencia, en una respuesta sólida con un umbral suave, el máximo de  $F_{cg}(t)$  ocurre cuando  $v = v_{cg}$  y por lo tanto  $v_{slip}^{th} = v_{cg}$ . En una respuesta umbral frágil, dicho máximo ocurre para muchos valores de  $v$ , desde valores menores hasta mayores que  $v_{cg}$ .

Motivamos este análisis a partir de la observación de que varios sistemas experimentales presentan un umbral en su respuesta cinética,  $F_{ss}^{th}$ , el cual lo asociamos al límite cuasi-estático de  $F_{slip}^{th}$ . Como se muestra en la figura 1.10, cuando los experimentos se realizan variando la escala de velocidad en más de tres órdenes de magnitud la naturaleza multi-valuada de la respuesta cinética resulta evidente. Un mínimo en  $F_{ss}(v_{ss})$  ha sido extensamente discutido dentro del marco de las ecuaciones de fricción de estado y velocidad (E&V) (L. Bureau *et al.*, 2002; Baumberger & Caroli, 2006; Bar-Sinai *et al.*, 2014) y recientemente Bar-Sinai *et al.* (2014) han compilado varios resultados experimentales argumentando que dicho mínimo es un aspecto genérico de sistemas en rozamiento seco. Teniendo en cuenta la saturación de procesos de envejecimiento a baja velocidad o la naturaleza reológica de la banda TR, cuando se observa un mínimo en  $F_{ss}(v_{ss})$ , es de esperar la existencia de un máximo a velocidades menores. De hecho en la figura 1.10 presentamos los datos de diferentes sistemas experimentales que muestran dicho máximo. Entendemos que este máximo y mínimo resultan de la competencia entre procesos de anclaje controlados por la compresión y procesos de flujo inducidos por la carga de corte. En la figura 1.10 presentamos resultados de acero sobre indio a temperatura



**Figura 1.10:** Estado estacionario del coeficiente de fricción,  $\mu_{ss}$ , en función de la velocidad,  $v_{ss}$ , para experimentos que muestran un máximo a velocidad suficientemente baja. En este límite la banda TR no aumenta su temperatura al desplazarse y de existir procesos de envejecimiento, tienen suficiente tiempo para desarrollarse. A menos que indiquemos lo contrario los experimentos se desarrollan en condiciones ambientales normales. Las líneas continuas y puntuadas son ajustes utilizando el modelo de anclaje espinodal E&V dado por la ecuación 2.27 considerando envejecimiento acotado y divergente respectivamente.

ambiente (Burwell & Rabinowicz, 1953) y hielo sobre granito a una temperatura cercana a  $\approx -12^\circ\text{C}$  (Barnes *et al.*, 1971) como ejemplos notables de una respuesta líquida ( $F_{ss} \rightarrow 0$  si  $v_{ss} \rightarrow 0$ ) de sistemas en rozamiento sólido a velocidad suficientemente baja o temperatura suficientemente alta (comparado con la barrera de energía típica de las estructuras de anclaje). También presentamos otros ejemplos de sistemas que presentan un máximo en la respuesta cinética a temperatura ambiente: rocas de arenisca (Aragón *et al.*, 2018), polvo de serpentinite (Reinen *et al.*, 1992) y sílice granular (Gheibi *et al.*, 2018)

Es común considerar que una respuesta umbral frágil está originada en una inestabilidad de un sistema dinámico debido a la existencia de debilitamiento cinético, i.e. un sistema donde la fuerza de rozamiento disminuye al aumentar su velocidad. Esto se debe a que un debilitamiento cinético implica que el sistema es inestable ante una perturbación de su estado estacionario. Intuitivamente se ve que si el sistema aumenta la velocidad por alguna fluctuación, un debilitamiento cinético implica que existirá una menor fricción por lo que aumentará la velocidad alejándose de la situación inicial. En la sección 2.1 extendemos las ecuaciones constitutivas E&V para describir continuamente el límite de velocidad cero de la fuerza de rozamiento (Fig. 1.5b). En este marco, se obtiene un máximo en la ecuación constitutiva producto de la saturación de fenómenos de envejecimiento o de la existencia de fluctuaciones térmicas o mecánicas fuertes pero atípicas. Este máximo permite describir una respuesta umbral como una inestabilidad cinética, incluso en el límite cuasi-estático. Más aún, encontramos que en dicho límite, la carga umbral medida corresponde al máximo de la respuesta cinética.

## 1.2. Apéndice: conceptos de apoyo

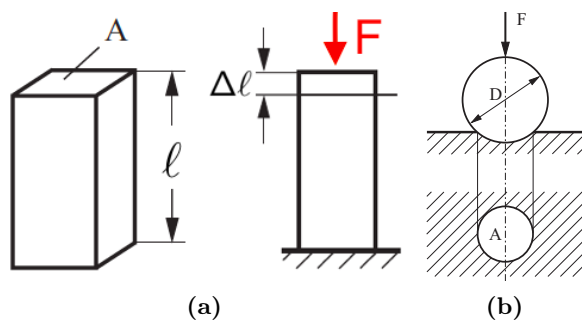
A continuación exponemos conceptos que usamos a lo largo de la tesis o que completan la presentación de un tema, buscando llegar al lector que proviene de áreas más alejadas de la física o aquel que le interese una presentación básica pero amplia de las condiciones y propiedades que afectan o determinan la respuesta mecánica de los sistemas en rozamiento. Posiblemente en una lectura inicial esta sección resulte extensa y se aleje del foco de la tesis por lo que puede dejarse para una lectura final o para leer un tema puntual cuando se lo menciona en los capítulos siguientes. Sin embargo, consideramos que es de suma relevancia para aclarar el contexto en el que se hacen ciertas conclusiones o para lograr un panorama general de un dado tema. Hemos dividido esta sección en cuatro partes, aunque claramente están relacionadas y en ocasiones hay temas que podrían incluirse en más de una parte.

### 1.2.1. Condiciones de carga (externas): control, excitación y sensores de procesos internos

Una afirmación general proveniente de la termodinámica es que los sistemas en donde no existe un forzado externo evolucionan a un estado de equilibrio (estable o meta-estable), intentando minimizar su energía libre. Si no hay efectos térmicos que desestabilicen al sistema, éste permanece en ese estado indefinidamente. Al aplicarle una fuerza externa, el sistema presenta cambios indicativos de sus propiedades internas, respondiendo de una manera característica. Esta respuesta depende no solo del sistema de estudio sino también del instrumento de medición y del protocolo de carga (Berger, 2002). En esta tesis aplicamos distintos protocolos de carga externo, tanto a sistemas tribológicos modelo (Cap. 2) como a experimentos de nanocontactos y juntas milimétricas (Cap. 3).

En esta sección las fuerzas externas que nos interesan son de origen mecánico, i.e. se aplican sobre una superficie de un objeto cuya respuesta o la del contacto queremos estudiar.<sup>11</sup> Como describimos a continuación, las cargas

<sup>11</sup>Esto es en contraposición con fuerzas eléctricas o magnéticas que no requieren de una superficie sino que actúan mediante un campo sobre todo el volumen del objeto. Existen sistemas experimentales como los que mencionamos en la sección 2.2.1 donde se puede aplicar un campo eléctrico o magnético localmente sobre un borde del objeto.



**Figura 1.11:** Esquema de las geometrías más estudiadas en tribología. (a) contacto entre un bloque y un plano y (b) contacto entre una esfera y un plano. Notar que por simplicidad y sin perder generalidad se suele considerar que una de las superficies es infinita (el sustrato), de manera que los objetos (bloque o esfera) pueden representar una aspereza, por lo que representan modelos de sistemas aspereza-sustrato (AS). El límite  $R \rightarrow \infty$  se pasa del contacto de una esfera al de un bloque.

externas se pueden clasificar de acuerdo a su dirección (normal o tangencial), a su distribución espacial (homogénea o inhomogénea, de borde o local), de acuerdo al modo de aplicación (controlando la fuerza, velocidad o deslizamiento) y de acuerdo a su variación en el tiempo (dinámicas o cuasi-estáticas).

Los distintos protocolos de carga se vuelven en si mismos un tema de estudio, pudiéndose aplicar no solo a la banda TR, sino también a otros sistemas con estructura interna, e.g. sólidos 3D o cadenas poliméricas aisladas. Por un lado, analizando la respuesta de un sistema ante protocolos de carga específicos, se puede extraer información tanto de sus propiedades mecánicas (e.g. rigidez) como de fenómenos temporales que ocurren internamente (e.g. formación de enlaces químicos). Por otro lado, el conocimiento de diferentes protocolos de carga permite modelar situaciones en las que el protocolo no se controla pero se tiene acceso a la respuesta del sistema, e.g. la dinámica sísmica en sistemas tectónicos. Finalmente notamos que el estudio de los protocolos de carga puede brindar herramientas para controlar un sistema experimental o tecnológico; e.g. la aplicación de pequeñas oscilaciones verticales puede disminuir la disipación de sistemas en rozamiento como los sistemas micro-electro-mecánicos.

Remarcamos que la flexibilidad de un sistema experimental en controlar la aplicación de cargas mecánicas en distintas direcciones bajo distintos protocolos permitirá evaluar las propiedades internas de los materiales y tribológicas del contacto con mayor facilidad. En este sentido, el SPM es adecuado para la caracterización mecánica y tribológica de distintos sistemas en escala submicrométrica (Sec. 3.2).

### Dirección y distribución espacial

Para clasificar las cargas de acuerdo a su dirección, definimos un plano de contacto entre una superficie y un sustrato, el cual determina una dirección normal al mismo (perpendicular) y múltiples direcciones dentro del mismo (paralelas o tangenciales). Si existe una superficie únicamente caracterizada por una geometría simple (curva o plana), el plano de contacto puede ser un plano tangente a la región de contacto o si hay una superficie con una estructura más compleja (Sec. 1.2.2), será un plano promedio entre los planos tangentes de las múltiples zonas de contacto.

**Cargas normales** Las cargas normales se refieren a las cargas perpendiculares al plano de contacto.<sup>12</sup> Indicamos dicha dirección con el eje  $z$ . Podemos distinguir distintos tipos de acuerdo al sentido y distribución espacial de las mismas:

- **Compresiones y expansiones (cargas homogéneas):** A menos que especifiquemos lo contrario, al hablar de una carga normal nos referimos a una compresión aplicada homogéneamente sobre una región apreciable del objeto de estudio que favorece el acercamiento de los átomos del material en la dirección en la que se aplica la carga. Por otro lado, si la carga favorece el alejamiento de los átomos del material en la dirección en la que se aplica la carga nos referimos a una expansión.
- **Indentaciones (cargas locales):** Las indentaciones se refieren a aplicaciones locales de fuerzas sobre un sustrato, utilizando un objeto llamado indentador el cual presenta dimensiones suficientemente pequeñas como para aplicar presiones suficientemente grandes que deformen al sustrato en una región acotada del mismo. En una escala espacial suficientemente pequeña las indentaciones pueden verse como compresiones dado que la región de contacto puede ser considerada homogénea. En la sección 3.3.1 introducimos a las indentaciones en el contexto de un SPM.
- **Peeling (cargas de borde):** Al aplicar una carga normal hacia afuera del sustrato y sobre un borde de la superficie (ya sea localmente o sobre todo el borde) se induce una gran asimetría en la distribución de cargas del contacto que favorece la ruptura del mismo. Esto ocurre mediante la propagación de una fisura que va separando el objeto del sustrato. Se logra con una tensión mucho menor que la que se necesitaría aplicar si la tensión fuese homogénea sobre el plano de contacto. En inglés se denomina ‘peeling’. Cuando se aplica una tensión supuestamente

<sup>12</sup>Aunque no siempre es correcto, es usual referirse a las cargas normales como cargas verticales, término que estrictamente hace referencia a la dirección en la que actúa la gravedad terrestre, i.e. que apuntan al centro de la tierra o en sentido opuesto. Notar además que en muchas situaciones, sobre todo a pequeñas escalas, la fuerza externa normal no es la única carga en la dirección normal, pudiendo estar presentes otras fuerzas como la adhesión.

homogénea a escala milimétrica este ‘peeling’ ocurre en múltiples zonas de contacto microscópicas, explicando la paradoja de adhesión.<sup>13</sup>

**Cargas tangenciales:** Las cargas tangenciales se refieren a las cargas paralelas al plano de contacto (eje  $x$ ). La distribución espacial de las cargas tangenciales afecta la estática y dinámica de la banda TR. Esto lo analizamos en la sección 2.2 donde presentamos simulaciones numéricas de objetos elásticos en medios desordenados donde distinguimos dos casos límites mencionados a continuación:

- **Tensiones de corte homogéneas:** Esta situación se refiere al caso en que las cargas tangenciales son aplicadas homogéneamente sobre un plano paralelo al plano de contacto, de manera que las tensiones de corte en el contacto son homogéneas sobre dicho plano.
- **Tensiones de corte de borde:** Esta situación se refiere al caso en que las cargas tangenciales son aplicadas sobre un extremo o borde de uno de los cuerpos en contacto, de manera que las tensiones de corte en el contacto son inhomogéneas (Ben-David *et al.*, 2010). Un ejemplo de este tipo de forzado son las placas tectónicas de subducción (Rubinstein *et al.*, 2011).

### Forzado elástico o rígido

Las cargas pueden ser clasificadas de acuerdo a su rigidez (Sec. 1.2.4). Ya que esta clasificación es independiente de la dirección de la carga, el eje  $u$  que utilizamos a continuación es un eje genérico en cualquier dirección del espacio, ya sea perpendicular o paralelo al plano de contacto. Esta clasificación está detrás de todo modelo y experimento que estudie la banda TR.

**Forzado elástico armónico** Una situación muy común es la de forzar al sistema mediante un resorte armónico de constante elástica  $k_{cg}$  cuyo extremo libre se mueve a una velocidad  $v_{cg}$ .<sup>14</sup> A partir de la posición del sistema forzado,  $u(t)$  (e.g. punta de un SPM;  $u \equiv u_{tip}$ ), y de la posición del extremo libre,  $u_{cg}(t) := u_{cg}(t=0) + \int_0^t v_{cg}(t') dt'$  (e.g. micro-palanca de un SPM), se puede obtener la fuerza aplicada sobre el sistema a cada tiempo (Ley de Hook),  $F_{cg}$ , y la respectiva energía elástica acumulada,  $\mathcal{E}_k$ :

$$F_{cg}(u, t) := k_{cg} (u_{cg}(t) - u(t)); \quad \mathcal{E}_k(u, t) := \frac{k_{cg}}{2} (u_{cg}(t) - u(t))^2. \quad (1.4)$$

Esta fuerza a su vez modifica  $u$  de acuerdo a alguna evolución dinámica (e.g. Ec. 2.8) pudiendo alcanzar distintos estados estacionarios (e.g. ciclos límites o puntos fijos) dependiendo de los parámetros del sistema (e.g. masa,  $k_{cg}$ ,  $v_{cg}$ ), i.e.  $F_{cg}$  no es necesariamente constante en el tiempo.

- **Velocidad constante:** En los modelos y desarrollos analíticos de sistemas forzados (e.g. Cap. 2) es muy usual considerar la situación en la que  $v_{cg}$  es constante en el tiempo;<sup>15</sup> i.e.  $u_{cg}(t) = u_{cg}(t=0) + v_{cg}t$  (e.g. Ec. 2.3).
- **Salto en velocidad:** Otro protocolo de carga utilizado en sistemas en rozamiento para distinguir efectos cinéticos de efectos temporales es el de aplicar un salto en la velocidad de carga; e.g. si a tiempo  $t_0$  cambia de un valor constante  $V_1$  a un valor  $V_2$  se obtiene:  $v_{cg}(t) = V_1 \Theta(t_0 - t) + V_2 \Theta(t - t_0)$ . Las experiencias de rozamiento realizadas cumplen  $\log(V_2/V_1) \leq 3$  (Bhattacharya *et al.*, 2015). Cuanto mayor sea la diferencia entre  $V_2$  y  $V_1$ , más se aleja la dinámica del equilibrio. Esto se estudia en el marco de las ecuaciones constitutivas E&V, donde resulta claro que los efectos cinéticos en el rozamiento presentan una respuesta instantánea, mientras que los efectos temporales presentan una escala de tiempo característica para alcanzar el nuevo estado de equilibrio a velocidad  $V_2$ .

Cuando hay una secuencia de tres velocidades y la del medio se anula el protocolo se llama Carga-Espera-Carga (CEC). Este protocolo es utilizado para evaluar la existencia de fenómenos de envejecimiento en sistemas en contacto. Consiste en aplicar una carga externa con cierto protocolo, luego anular la carga durante un tiempo,  $t_{esp}$ , y finalmente retomar las condiciones iniciales. El protocolo puede aplicar una carga en la dirección normal

<sup>13</sup>Esta paradoja se pregunta porqué un contacto sólido-sólido es adhesivo en escala nanométrica y no lo es en escala milimétrica. Como enfatizan Persson *et al.* (2015), hay que considerar que al separar dos superficies en escalas mayores a los  $100\mu m$ , las tensiones aplicadas son inhomogéneas, por lo que las superficies son separadas de a regiones mediante la propagación de fisuras, evitando la medición de una adhesión entre los cuerpos.

<sup>14</sup>Si bien experimentalmente no siempre se utiliza un resorte armónico para forzar al sistema, esta configuración modela la elasticidad armónica efectiva de la carga externa. Además, permite variar en el tiempo  $v_{cg}$  de acuerdo a algún protocolo deseado y controlar a tiempos grandes la velocidad media del sistema forzado:  $\bar{v}(t) := \frac{1}{t} \int_0^t v_{cg}(t') dt'$ .

<sup>15</sup>Esta configuración es ampliamente utilizada en los modelos dinámicos de fenómenos de contacto e interfaces en medios desordenados. Algunos ejemplos son en el estudio de la dinámica sísmica mediante modelos de física estadística que consideran a el rozamiento como un fenómeno colectivo (Jagla & Kolton, 2010b; Aragón *et al.*, 2012); modelos fenomenológicos de la dinámica friccional de nanocontactos (Jagla, 2012), modelos de vórtices superconductores en maclas con desorden forzados por un SPM (Aragón *et al.*, 2016). También es el protocolo habitual en experimentos donde se mide el rozamiento en estado estacionario a diferentes valores de  $v_{cg}$ , e.g. Fig. 1.10.



o tangencial y controlar la fuerza, velocidad o deslizamiento. En el caso de un forzado elástico, durante la etapa de ‘espera’ es común imponer  $\mathbf{v}_{cg} = \mathbf{0}$  en vez de  $\mathbf{F}_{cg} = \mathbf{0}$ ,<sup>16</sup> i.e. se puede analizar como un protocolo donde se aplican saltos abruptos en la velocidad de carga. En el caso de cargas laterales se denomina [‘Slide-Hold-Slide’] y es común que las etapas iniciales y finales sean suficientemente largas como para alcanzar un estado estacionario. En algunos casos, luego de la etapa de ‘espera’, el sentido de aplicación de la carga se puede invertir. Esto es común en las indentaciones y se denomina Carga-Espera-Descarga. En cualquier caso, lo importante de este protocolo es que durante la etapa de ‘espera’ se maximiza el efecto que pueden tener los fenómenos de envejecimiento sobre sistemas en contacto. En la sección 3.2.2 (caso 10) aplicamos estos protocolos para estudiar nanocontactos.

- **Fuerza constante:** Si se utiliza un resorte suficientemente blando, i.e.  $\mathbf{k}_{cg} \rightarrow \mathbf{0}$ , además de la velocidad media, también se logra controlar la fuerza media aplicada sobre el sistema forzado. Esta situación se denomina de fuerza constante ya que las fluctuaciones presentadas por  $\mathbf{u}$  son despreciables frente al estiramiento del resorte,  $(\mathbf{u}_{cg} - \mathbf{u})$  (Fig. 1.18b).

**Forzado rígido** En este caso, debe utilizarse otra magnitud distinta a  $\mathbf{F}_{cg}$  para sensar los procesos internos.

- **Control de posición:** Si en la configuración anterior donde uno controla la velocidad del extremo libre del resorte, se utiliza un resorte suficientemente duro, i.e.  $\mathbf{k}_{cg} \rightarrow \infty$ , entonces se logra controlar también la posición instantánea del centro de masa del sistema forzado  $\mathbf{u}(t)$ . Dicho de otra forma,  $\mathbf{u}(t)$  se mueve rígidamente junto a  $\mathbf{u}_{cg}$  (Fig. 1.6a).
- **Control de fuerza:** También se puede forzar rígidamente a un sistema controlando la fuerza que se aplica, e.g. utilizando un sistema de poleas para direccionar la fuerza de una pesa en caída libre.

### Cargas periódicas cuasi-estáticas o dinámicas

Por distintas motivaciones mencionadas a continuación, es común estudiar la respuesta de sistemas en contacto a cargas periódicas, también llamadas cargas cíclicas o armónicas (e.g. Berger, 2002). Tenemos en mente situaciones donde la posición de la carga externa,  $\mathbf{u}_{cg}$ , se repite luego de un período  $\mathcal{T}_{cg}$  (o frecuencia  $\nu_{cg} := 1/\mathcal{T}_{cg}$ ) tal que  $\mathbf{u}_{cg}(t) = \mathbf{u}_{cg}(t + \mathcal{T}_{cg})$  y con una amplitud igual a la mitad del tamaño de barrido  $\ell_{cg} := \max[\mathbf{u}_{cg}(t)] - \min[\mathbf{u}_{cg}(t)]$ . Los protocolos periódicos se pueden distinguir de acuerdo a los valores que toman  $\nu_{cg}$  y  $\ell_{cg}$  con respecto a valores característicos del sistema de estudio o del instrumento de medición.<sup>17</sup>

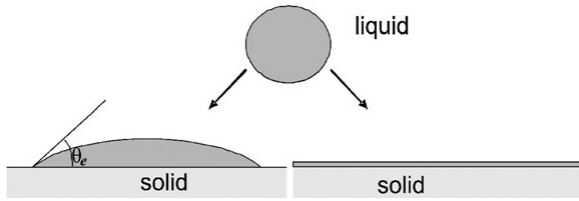
**Cargas periódicas cuasi-estáticas** Cuando las frecuencias de barrido son bajas o las amplitudes grandes, se espera una respuesta cuasi-estática del sistema, i.e. en fase con la carga. La mayoría de los experimentos que aplican cargas controlando la velocidad lo hacen aplicando rampas temporales que regulan la posición  $\mathbf{u}_{cg}(t)$  en forma diente de sierra simétricas y periódicas en el tiempo. La pendiente de dicha rampa indica la velocidad de la carga externa  $\mathbf{v}_{cg} := \nu_{cg}\ell_{cg}/2$ , la cual se invierte de signo en cada extremo. Las motivaciones principales de este tipo de rampas son las siguientes. Por un lado, existe una limitación experimental en la que el tamaño finito del equipo obliga a tener que invertir el sentido del deslizamiento (vertical o lateral).<sup>18</sup> Por otro lado, este protocolo permite realizar mapas, e.g. de topografía si la carga es horizontal y de indentaciones si la carga es vertical. Para ello, en cada extremo o cada dos extremos de la rampa  $\mathbf{u}_{cg}(t)$ , se permite que la carga externa se deslice una pequeña cantidad en una dirección perpendicular a  $\mathbf{u}_{cg}$ . En la Sec. 3.2 aplicamos este protocolo a un SPM para estudiar la tribología de nanocontactos analizando la diferencia en las señales observadas al desplazarse en direcciones opuestas, llamados lazos de fricción (histéresis lateral) y curvas de fuerza (histéresis vertical). Por ejemplo, es común estudiar la dependencia de el rozamiento,  $\mathbf{F}_{TR}$ , con la velocidad de deslizamiento,  $\mathbf{v}$ , que en estado estacionario es igual a la velocidad de la carga externa,  $\mathbf{v}_{cg} := \nu_{cg}\ell_{cg}/2$ . Se supone que la disipación depende de  $\mathbf{v}$  independientemente de si se varía  $\nu_{cg}$  o  $\ell_{cg}$ . En este trabajo discutimos diferencias observadas entre variar  $\nu_{cg}$  o  $\ell_{cg}$  (Sec. 3.2.3).

**Cargas periódicas dinámicas** Por otro lado, están las cargas periódicas de frecuencia alta o amplitudes pequeñas que inducen una respuesta dinámica, i.e. existe una diferencia de fase entre la excitación,  $\mathbf{u}_{cg}(t)$ , y la respuesta del sistema,  $\mathbf{u}(t)$ . Este protocolo se utiliza para medir el potencial de interacción (en la dirección vertical) entre la punta de un SPM y un sustrato. Para ello, con la punta cerca pero no en contacto, se inducen frecuencias cercanas a la frecuencia de resonancia de la punta, lo cual aumenta la sensibilidad y minimiza la interacción repulsiva con el sustrato. Esto permite extraer información del sustrato con un mínimo daño (Sec. 3.3.1). También se utiliza una carga

<sup>16</sup>Berthoud *et al.* (1999) estudian y describen las posibles diferencias encontradas entre ambos protocolos.

<sup>17</sup>e.g. se puede comparar  $\mathcal{T}_{cg} = 1/\nu_{cg}$  con alguna escala de tiempo de los fenómenos de envejecimiento que ocurren en la banda TR y en el caso de un forzado elástico tangencial, se puede comparar  $\ell_{cg}$  con el deslizamiento típico necesario para observar un deslizamiento, el cual se puede estimar como el cociente entre la umbral de fricción estática,  $\mathbf{F}_{pin}^{th}$ , y la rigidez dominante (en cargas suficientemente blandas puede ser la rigidez de la carga externa,  $\mathbf{k}_{cg}$ ).

<sup>18</sup>Recientemente se ha desarrollado un SPM que no presenta esta limitación para los movimientos paralelos al plano de contacto en donde el contacto se mueve en forma circular (Nasrallah, 2011; Noel *et al.*, 2012).



**Figura 1.12:** (van Honschoten *et al.*, 2010). El esquema muestra distintos grados de mojado de una gota líquida sobre un sustrato sólido. El ángulo de contacto  $\theta_l \equiv \theta_{wet}$  depende de la competencia entre las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido y las fuerzas de adhesión que sienten las moléculas del líquido hacia el sustrato. Si  $\theta_{wet} \rightarrow 0$  la adhesión es mayor que la cohesión y se habla de un sustrato lihofílico (hidrofílico si el líquido es agua).

periódica dinámica - lateral (Roth *et al.*, 2014) o vertical (Dinelli *et al.*, 1997) - superpuesta a una carga lateral para minimizar el rozamiento o reducir la probabilidad de que se desarrollen inestabilidades tipo ‘stick-slip’ (Roth *et al.*, 2014; Cuberes, 2015). En la sección 3.1 presentamos la respuesta mecánica de una junta de arenisca con la particularidad de que en simultáneo aplicamos cargas periódicas dinámicas (a veces llamadas cargas de ultrasonido) en la dirección perpendicular al plano de contacto, de manera que se generan ondas que atraviesan perpendicularmente a la banda TR y a partir de las cuales extraemos información de los procesos de anclaje y flujo que ocurren en la banda TR.

### 1.2.2. Propiedades y fenómenos de superficie: sensibilidad a la compresión

Dentro del marco general de la tribología, esta tesis abarca el estudio de superficies sólidas en contacto. La imagen modelo de esta situación es la de un cuerpo sólido que al sentir una fuerza se acerca a otro (ambos cuerpos no presentan magnetización ni carga eléctrica neta). Podemos decir que las superficies de dichos cuerpos están en contacto cuando al intentar que se acerquen más (aplicando una carga mecánica externa), existe una fuerza de reacción repulsiva apreciable. Dependiendo de parámetros como la geometría, rugosidad o rigidez de las superficies involucradas; de las condiciones ambientales y de la intensidad de las cargas aplicadas, existen una o varias zonas de contacto que soportan dichas cargas. Esto quiere decir que en dichas zonas, las cuales definen localmente un plano de contacto, existen fuerzas que se oponen a las cargas. Llamamos rozamiento,  $F_{TR}$ , o fuerza lateral,  $F_L$ , y normal,  $N_{TR}$ , o fuerza vertical,  $F_V$ , a las fuerzas que se oponen a las cargas que se encuentran respectivamente paralelas y perpendicular al plano de contacto (cargas de corte,  $F_{cg}$ , y compresión,  $N_{cg}$ , respectivamente). Además, consideramos el caso de contactos adhesivos, i.e. contactos donde existe una fuerza interna,  $N_{adh}$ , actuando siempre de manera atractiva entre las superficies, independientemente de las cargas y proporcional a la cantidad de zonas de contacto. En este contexto se cumple que la carga externa de compresión que se controla en los experimentos no es la misma que la que existe en la banda TR:  $N_{TR} = N_{cg} + N_{adh}$ .

A continuación, primero presentamos propiedades exclusivas de superficies aisladas. Luego nos referimos a la caracterización de dos superficies interactuantes mecánicamente y tratando de forma especial el efecto de cargas de compresión. En todos los casos el estudio se puede aplicar a escalas muy distintas. Finalmente, resumimos el vínculo entre las cargas de corte y las de compresión.

#### Propiedades intrínsecas de superficie

En esta sección se presentan propiedades que caracterizan a las superficies de un material y que en mayor o menor medida, suelen ser tenidas en cuenta al caracterizar un contacto entre dos superficies. Si bien llamamos a estas propiedades intrínsecas, siempre existe algún límite o condición externa que puede cambiar estas propiedades, i.e. dejarán de ser constantes y características únicamente del material. Por ejemplo, la tensión de fluencia puede depender de la velocidad de deslizamiento (determinada por una carga externa), o la elasticidad de un material solo es independiente de la carga externa a tensiones bajas. Primero clasificamos a las superficies de acuerdo a su afinidad química al agua, término referido como hidrofiliidad. Después las clasificamos de acuerdo a su morfología y estructura, refiriéndonos respectivamente a las componentes de baja y alta frecuencia que definen el espectro de frecuencias de la superficie.

**Afinidad química al agua: hidrofiliidad** Los elementos y compuestos químicos presentes en las últimas capas de un sólido<sup>19</sup> van a determinar el grado de afinidad de su superficie a los vapores del ambiente, i.e. su capacidad de formar enlaces con las moléculas del ambiente y su consecuente adsorción (Sec. 1.2.3). Nos interesa el caso en que el material en estudio se encuentre en un ambiente con vapor de agua, donde se habla del grado de hidrofiliidad de la superficie.

- **Caracterización macroscópica:** El ángulo de contacto entre una gota de agua y una superficie puede caracterizar el grado de afinidad de dicha superficie con el agua (Fig. 1.12). Superficies con un mismo ángulo de contacto, son llamadas (parcialmente) hidrofílicas o hidrofóbicas, dependiendo de con que se lo compare.

<sup>19</sup>Los elementos superficiales no son necesariamente iguales a los elementos que forman el resto del sólido, e.g. en el caso de una película delgada depositada sobre algún material

- **Caracterización microscópica:** El balance entre los grupos químicos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes en la superficie va a determinar la distribución y cantidad de agua adsorbida, así como también la fuerza de van der Waals a escalas pequeñas al interactuar con otra superficie (Kudryavtsev *et al.*, 2009). A nivel microscópico, pueden existir regiones nanométricas con afinidades al agua opuestas. Por ejemplo, con luz ultravioleta, (Wang *et al.*, 1997) inducen la formación de dominios hidrofílicos de  $30 \times 80\text{nm}^2$  alineados con vacancias de oxígeno en un cristal de rutilo de  $\text{TiO}_2(100)$ . Utilizando un SPM, mostraron que el rozamiento entre una punta nanométrica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y el sustrato es claramente sensible al grado de hidrofiliidad del sustrato (ver también Chang *et al.*, 2017; Rhee *et al.*, 2016; Sirghi, 2003; Riedo *et al.*, 2002). La adhesión también puede ser usada con este mismo propósito (e.g. Sirghi *et al.*, 2001).

Un detalle que no hemos visto caracterizado en la bibliografía es cómo evoluciona la afinidad química de las superficies con el agua dependiendo del tiempo que la muestra permanece en un ambiente a una dada presión parcial de agua.<sup>20</sup> Remarcamos que nos interesan estos conceptos al estudiar los efectos de la humedad en nanocontactos (Sec. 3.2), aunque también muestran ser relevantes en trabajos orientados al estudio de sistemas tectónicos, e.g. (Spagnuolo *et al.*, 2016).

**Morfología superficial** Aquí nos referimos a los aspectos de forma de una superficie (íntimamente ligados a la forma del objeto que la define), relevantes al considerar el contacto entre dos objetos. Por aspectos de forma o morfología entendemos aquellos aspectos que caracterizan espacialmente a una superficie en la escala más grande posible, en contraste con una caracterización estructural definida a partir de los detalles de la superficie en escala más pequeñas. Nos interesa describir superficies que no se cierren sobre si mismas (i.e. analizamos una parte de un dado objeto) y que puedan ser descriptas por una función univaluada. Denotamos a dicha función  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  definida en un dominio que llamamos  $\Gamma \in \mathbb{R}^2$ , i.e. para cada punto del plano  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  dentro de  $\Gamma$ , existe una altura  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  que define a la superficie. Se suele elegir al plano  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  perpendicular a algún eje de simetría del objeto o de manera que  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  sea biyectiva. Sin embargo, en lugar de una caracterización completa de la superficie mediante  $\mathbf{u}$ , muchas veces resulta práctico reportar un número mínimo de parámetros o aspectos que la caracterizen. En este sentido, a continuación nos referimos al tamaño y a la geometría de una superficie.

- **Tamaño** El tamaño de una superficie es una medida de su extensión espacial, la cual es cuantificada de distintas maneras, e.g. mediante un área,  $\mathcal{A}$ , o una longitud,  $\ell_{\text{geo}}$ :

$$\mathcal{A}_u := \int_{\Gamma} \left\| \frac{d\mathbf{u}}{d\mathbf{x}} \times \frac{d\mathbf{u}}{d\mathbf{y}} \right\| d(\mathbf{x}, \mathbf{y}); \quad \mathcal{A}_{\Gamma} := \int_{\Gamma} d(\mathbf{x}, \mathbf{y}); \quad \ell_{\text{geo}} \sim \sqrt{\mathcal{A}}. \quad (1.5)$$

Aquí distinguimos entre el área de la superficie propiamente dicha,  $\mathcal{A}_u$ , y el área del dominio  $\mathcal{A}_{\Gamma}$ , cuyo valor es mucho más sencillo de calcular. Dependiendo del problema,  $\mathcal{A}_{\Gamma}$  puede resultar útil, e.g. en el caso de superficies con geometría plana. En cada caso, se puede caracterizar el tamaño de la superficie por una longitud unidimensional proporcional a la raíz del área,  $\ell_{\text{geo}}$ . Estrictamente, esto es válido cuando existe cierto grado de simetría de rotación polar, i.e. alrededor de un eje perpendicular al plano  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  pasante por el centro de masa del dominio  $\Gamma$ . En el caso de un bloque plano se suele usar uno de sus lados para determinar  $\ell_{\text{geo}}$  y en una semiesfera se suele usar el radio  $\ell_{\text{geo}} \equiv R$ . Como ejemplificamos al hablar de la geometría de una superficie, si no existe cierta simetría polar, se puede hacer referencia a dos longitudes que caractericen la máxima extensión de la superficie en determinadas direcciones.  $\ell_{\text{geo}}$  puede variar muchos órdenes de magnitud, de hecho los conceptos presentados en este capítulo son válidos para sistemas de distintos tamaños. En escala atómica, se puede considerar el rozamiento que actúa sobre un único átomo que se desliza en un potencial acotado ( $\ell_{\text{atom}} \sim 0,1\text{nm}$ ), en escala macroscópica se puede considerar el rozamiento existente entre las palmas de las manos cuando las frotamos para calentarlas ( $\ell_{\text{geo}} \sim 10^8\text{nm}$ ), y en escala geológica se puede considerar el rozamiento efectivo entre las placas tectónicas ( $\ell_{\text{geo}} \sim 10^{15}\text{nm}$ ). También podemos considerar instrumentos de medición que están caracterizados por radios de curvatura muy distintos: (i) el microscopio de efecto tunel (STM) con  $R \sim [1 : 10]\text{nm}$ , (ii) microscopio de barrido por sonda (SPM) con  $R \sim [10 : 100]\text{nm}$  para las puntas normales o  $R \sim [10^3 : 10^4]\text{nm}$  para puntas coloidales y (iii) el aparato de fuerza de superficie (SFA) con  $R \sim 10^7\text{nm}$  (Fig. 1.1d). No obstante, todos ellos presentan resolución sub-nanométrica para sensar cambios en las interacciones del sistema aspereza-sustrato.

- **Geometría** El tamaño de una superficie no distingue entre superficies planas o convexas. A continuación describiremos cada caso por separado, refiriéndonos a una geometría plana o curva respectivamente. En ambos casos nos restringimos a la descripción de superficies simplemente conexas y compactas.<sup>21</sup> Las superficies con geometría plana pueden tener distintas formas: circulares, cuadradas o incluso estar delimitadas por una forma arbitraria; lo que las caracteriza es que todos los puntos pertenecen a un mismo plano o se desvían muy poco del mismo.

<sup>20</sup>Jones *et al.* (2002) mencionan cualitativamente que las muestras hidrofílicas que prepararon pierden su afinidad con el agua significativamente en las primeras 8 horas. Las muestras hidrofóbicas que utilizaron resultaron estables durante más tiempo. Por otro lado, Zhao *et al.* (2015) ven que entre superficies de mica, el grosor de las capas de agua va disminuyendo con el tiempo de contacto ( $\text{RH} > 40\%$ ).

<sup>21</sup>i.e. que no tengan agujeros y su densidad sea homogénea alrededor de su centro de masa. Esto no incluye por ejemplo superficies con protuberancias en forma de dendritas o dedos tipo estrella de mar.



**Figura 1.13:** (Jacobs *et al.*, 2013) (a) Geometría curva o componente de baja frecuencia. (b) Topografía sinusoidal, o componente de alta frecuencia. (c) Superposición de (a) y (b).

En estas situaciones, el dominio de integración prácticamente coincide con la superficie por lo que  $\mathcal{A} \simeq \mathcal{A}_\Gamma$ . En general, como analizamos en la próxima sección, las superficies presentan cierta estructura que aumenta su área respecto a la del dominio  $\mathcal{A} \gtrsim \mathcal{A}_\Gamma$ . Además del área, se pueden reportar dos parámetros  $L_x$  y  $L_y$  que identifiquen la extensión máxima en direcciones perpendiculares. En los casos con cierta simetría polar recién mencionados,  $\ell_{\text{geo}} \equiv L_x \equiv L_y$ .

Las superficies con geometría curva por definición no pueden incluir a todos sus puntos dentro de un mismo plano. Se las puede caracterizar con dos parámetros: la curvatura,  $R$ , y una distancia que determine la extensión máxima en una dirección específica,  $\ell_0$ ; e.g. la dirección del eje de simetría utilizado para calcular  $R$ . Si consideramos una dirección perpendicular a dicho eje es natural identificar a  $\ell_0$  a partir del área del dominio  $\Gamma$ :  $\ell_0 = \sqrt{\mathcal{A}_\Gamma}$ .

**Estructura superficial** Aquí nos referimos a los aspectos de una superficie definidos por sus componentes de alta frecuencia.

- **Topografía** Como recién se describió, una superficie puede ser caracterizada inicialmente por su tamaño, forma y geometría. Si se necesita dar más información, es necesario considerar que los objetos no son tan suaves como pueden parecer y presentan variaciones a escalas menores que definen su **topografía**. Estas variaciones pueden ser periódicas como se muestra en la Fig. 1.13 o de carácter aleatorio como suele ser el caso más común en superficies naturales. Si bien la función  $u(\mathbf{x}, y)$  introducida en la sección anterior describe a la superficie con todo detalle, se busca reportar parámetros que permitan dar una caracterización en promedio de la topografía. Para eso es conveniente redefinir una nueva función  $h(\mathbf{x}, y)$  que resulta de restarle la geometría promedio a  $u(\mathbf{x}, y)$  (ver Fig. 1.13).
- **Rugosidad** El parámetro más utilizado para caracterizar la topografía es su **rugosidad** que da una idea de cuanto se aleja la superficie de su valor medio. Existen varias versiones de la rugosidad dependiendo de su fórmula matemática (p.532 Oden & Martins, 1985). El valor que se suele reportar es la media cuadrática:  $w_h^2 := \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (h_i - \bar{h}_i)^2$ , donde  $n$  es el número de puntos utilizados en la medición. La rugosidad de las superficies tiene un gran efecto en las atracciones moleculares, aunque prácticamente no afectan a las atracciones gravitatorias, eléctricas o magnéticas.
- **Instrumentos de medición** Es común utilizar un perfilómetro para medir la superficie, ya sea en todo su dominio bidimensional  $\Gamma$ , obteniendo un “mapa”  $u(\mathbf{x}, y)$  o a lo largo de una dirección, obteniendo un “perfil” típico  $u(\mathbf{x})$ . Cuando no hay razón para suponer lo contrario, se supone que existe simetría de rotación polar y es suficiente calcular la rugosidad a partir de  $u(\mathbf{x})$ . La idea de los perfilómetros en general es la de los tocadiscos antiguos donde una punta suficientemente aguda se desliza sobre una superficie moviéndose simultáneamente en la dirección vertical al sensor variaciones en la topografía. En este trabajo, utilizamos un SPM basado en este principio para medir topografía y propiedades de contacto a escala micrométrica o menores. A escalas micrométricas hasta kilométricas, se suelen usar técnicas ópticas donde se inciden ondas electromagnéticas sobre las superficies y se analizan las ondas reflejadas que contienen información de la topografía.
- **Asperezas** La idea intuitiva de una aspereza es la de una protuberancia que se aleja del centro de masa del objeto (i.e. hacia afuera de la superficie), con un ancho característico  $\ell_{\text{geo}}$ . Idealmente, suelen ser consideradas planas, i.e. con forma de escalones, o curvas, i.e. caracterizadas también por un curvatura típico  $R$ , o una combinación de los casos anteriores formando puntas romas. Sin embargo, como comentamos en la próxima sección, suele suceder que las asperezas tienen una estructura rugosa al ser observadas con mayor precisión.

**Estructura en distintas escalas** La longitud característica  $\ell_{\text{geo}}$ , o simplemente tamaño de una superficie puede ser definido como la longitud de onda más grande dentro de una estructura de múltiples escalas. Nos referimos a que la superficie puede presentar asperezas de tamaño característico  $L_1 = \ell_{\text{geo}}/\zeta_1$  que a su vez presenta otras asperezas más chicas de tamaño característico  $L_2 = L_1/\zeta_2$  y así sucesivamente, definiendo en cada caso una longitud de onda  $L_n$  o frecuencia  $f_n = 1/L_n$  con  $n \in \mathbb{N}$ .

- **Límite inferior** La escala más pequeña,  $\ell_c$ , en la que uno puede pensar esta situación de asperezas en múltiples escalas es considerar asperezas con curvatura a nivel nanométrico y variaciones respecto a la geometría curva a nivel atómico, mayor a la distancia típica entre átomos,  $\ell_{\text{atom}}$ . Esta situación se presenta en la sección 3.2 al caracterizar nanocontactos (Fig. 3.4).



- **Espectro de potencias** El espectro de longitudes de onda se observa al calcular el módulo cuadrado de la transformada de Fourier de  $u(\mathbf{x}, y)$ , i.e. su espectro de potencias o factor de estructuras:

$$\mathcal{S}(\lambda^x, \lambda^y) = \left| \int_{\ell_x}^{\ell_x} \int_{\ell_y}^{\ell_y} d(\mathbf{x}, y) u(\mathbf{x}, y) \exp(i \lambda^x x) \exp(i \lambda^y y) \right|^2. \quad (1.6)$$

$\mathcal{S}(\lambda)$  puede denotar el espectro en una sola dirección o su promedio angular:  $\langle \mathcal{S}(\lambda^x, \lambda^y) \rangle_{\mathbf{x}, y}$ .

- **Autoafinidad** Existe un gran número de superficies naturales cuyas rugosidades presentan características auto-afines, i.e. sus propiedades estadísticas no cambian ante un cambio apropiado de escala, tanto en  $\mathbf{x}$  como en  $\mathbf{u}$ . Dicho de otra forma, son invariantes ante una dilatación anisotrópica (Barabasi & Stanley, 1995).
- **Dimensión fractal** Una superficie que presente estructura en múltiples escalas se puede caracterizar mediante un único parámetro llamado dimensión fractal  $d_f \in (2; 3)$ . La idea intuitiva es que cuando la superficie se parezca más a un plano  $d_f$  estará cerca de dos, mientras que si es muy rugosa en múltiples escalas  $d_f$  estará cerca de tres. Persson (2015) muestra varios ejemplos y comenta que la mayoría de las superficies naturales y de interés ingenieril, son fractales auto-afines en un amplio rango de escalas con  $d_f = 2,15 \pm 0,15$ .

**Orden estructural** Las superficies se pueden clasificar de acuerdo a su grado de orden, i.e. si existe alguna estructura periódica o no. En física de la materia condensada, se suele estudiar sólidos con una estructura cristalina bien definida donde los átomos o moléculas se encuentran ordenados formando celdas que se repiten periódicamente. Las superficies resultantes también se las llama cristalinas y se las puede caracterizar por uno o dos parámetros de red que indican la distancia entre átomos en distintas direcciones. La cristalinidad de una superficie es importante para observar fenómenos de contacto como ‘stick-slip’ atómico (Watson *et al.*, 2002) o una transición sólido-líquido y ‘stick-slip’ en superficies con lubricación de borde (Israelachvili *et al.*, 1994). Muchas veces también se analiza si el contacto entre dos superficies cristalinas es conmensurado o no, dependiendo de si los parámetros de red son múltiplos enteros entre sí o no (ver (Maier *et al.*, 2015, Sec. 6.5) y (Müser, 2015) para una síntesis de este tema). Muchos materiales como el silicio crecen como cristales durante su fabricación. Luego al ser expuestos en aire, su superficie deja de ser cristalina ya que le crece una capa de óxido de unos pocos nanómetros de espesor, resultando en una superficie amorfa. El caso que más nos interesa es el de superficies amorfas, como es el caso de los óxidos, donde no existe un orden determinado. En materiales cristalinos, existe una reestructuración de los átomos de su superficie ya que éstos presentan un balance de fuerzas distinto al de los átomos del volumen (Kendall, 2001, p. 127).

### Contacto bidimensional [2D]: interacción entre dos superficies

Aquí caracterizamos las deformaciones y el área que resultan cuando sistemas con estructura superficial se ponen en contacto con una superficie plana infinita (sustrato), representativo del contacto que ocurre entre dos objetos genéricos, e.g. desde sistemas micro-electro-mecánicos hasta sistemas tectónicos (Fig. 1.1). Analizamos contactos sin deslizamiento sujetos a bajas cargas normales, i.e. a cargas del orden de las fuerzas internas o del peso del objeto, y excluimos las situaciones donde el objeto indenta al sustrato. En el resto de la tesis extrapolamos el análisis aquí presentado a las situaciones donde los sistemas en contacto se deslizan a baja velocidad. Por otro lado, este tema no solo es relevante para el estudio de la mecánica de contactos sino también para estudios referidos a la transferencia de calor por conducción, de conductividad eléctrica o transmisión de ondas sonoras, i.e. sistemas que involucren dos sólidos en contacto. A primer orden, el contacto de todos estos sistemas está caracterizado por una variable extensiva llamada área de contacto real,  $\mathcal{A}_{\text{real}}$ , usualmente definida a partir de la separación media existente entre dos superficies en contacto. Se supone que cuanto más cerca estén las superficies, mayor será la capacidad de contacto, haciendo referencia a la resistencia a la separación en contactos mecánicos o a la capacidad de conducir calor, electrones u ondas sonoras en cada caso. En esta tesis consideramos que no sólo la separación media es relevante, sino que hay múltiples procesos actuando en los contactos de manera que pueden existir regiones con igual separación y con distinta capacidad de contacto.

**Interacción superficial** El hecho de que las interacciones que determinan a un contacto sean superficiales implica que son de menor calidad que las interacciones dentro de una región equivalente de volumen. Esto se suele ver reflejado en una pérdida de intensidad de alguna propiedad, a veces vista como la discontinuidad de un observable en la zona del contacto y originada en una pérdida de densidad de materia u homogeneidad respecto a los valores dentro de una región equivalente de volumen.<sup>22</sup> Consideramos importante distinguir entre un contacto perfecto y uno real. Un contacto perfecto es un contacto donde no se alteran las propiedades de transporte de partículas, transmisión de ondas, o resistencia mecánica respecto a una región equivalente de volumen, i.e. al considerar cierta propiedad, se

<sup>22</sup>Resulta útil definir una región del espacio que posea las mismas dimensiones que la zona de contacto o la banda TR, pero que este formada por elementos que pertenecen al volumen de uno de los objetos que forman el contacto. De esta manera, se puede describir las propiedades de las zonas de contacto respecto a una región equivalente de volumen.

vuelve indistinguible respecto a su región equivalente de volumen, e.g. esto sucede comúnmente en una soldadura en frío entre metales. Un contacto puede verse como una zona con más imperfecciones que su región equivalente en el volumen. Estas imperfecciones, debilitan al contacto real respecto de uno perfecto, e.g. en contactos mecánicos esto indica que la adhesión es menor que la cohesión. Si la interacción superficial no fuera más débil que las interacciones dentro de una región equivalente de volumen entonces la región no sería distinguible del resto del volumen y sería un contacto perfecto, e.g. un contacto eléctrico debe transmitir menos electrones que los que se transmiten en el volumen. Finalmente notamos que al pensar a un contacto como una interacción superficial resulta directo considerarlo como un enlace entre dos nodos, donde cada nodo representa uno de las superficies confinantes, e.g. al considerar sus propiedades mecánicas los enlaces pueden ser resortes, representando la rigidez de los contactos. Si existen múltiples zonas de contacto aumentan la cantidad de nodos que pueden formar una red; e.g. (Chen *et al.*, 2006) utiliza un SPM para estudiar sistemas aspereza-sustrato submicrométricos a partir del cual postulan la formación de una red de hidrógenos como mecanismo fundamental responsable del debilitamiento cinético observado.

**Morfología del contacto** Como hemos enfatizado anteriormente, a menos que indiquemos lo contrario, nos referimos al estudio de sistemas aspereza-sustrato; donde la aspereza representa un objeto o protuberancia de tamaño finito y el sustrato representa una superficie de geometría plana y tamaño mucho más grande que el objeto. Al analizar la morfología del contacto suponemos que las superficies no poseen estructura sino que pueden ser descritas por su geometría, i.e. no tiene una topografía característica. Sin embargo, al hablar de su topología, en general resulta importante considerar la estructura de ambos sólidos. En la figura 1.11 se observan las dos geometrías o formas geométricas más estudiadas en el ámbito de la tribología: un paralelepípedo y una esfera. La forma tridimensional (3D) de dichos cuerpos determina la forma bidimensional (2D) de sus superficies y consecuentemente la forma del contacto que presentan con el sustrato.

- **Paralelepípedos: contactos planos** Un paralelepípedo es un cuerpo de seis caras planas donde las caras opuestas son iguales y paralelas. De acuerdo al tamaño relativo de sus caras se los llama cubos, bloques, torres o placas. Esta geometría es extensamente estudiada para entender por ejemplo, (i) la dinámica sísmica de sistemas tectónicos,<sup>23</sup> (ii) la transición entre fricción estática y cinética de un bloque.<sup>24</sup> (iii) el aumento del área de contacto real entre dos superficies planas con el tiempo de contacto.<sup>25</sup>
- **Esferas: contactos planos y curvos** El tipo de contacto entre una esfera y un plano está determinado por su rigidez relativa (Sec. 1.1). Consideremos los dos casos extremos. Por un lado, si la esfera es mucho más rígida respecto al plano, éste último se deformará produciéndose una indentación. En este caso el contacto será curvo. Por otro lado, si la esfera es mucho más blanda que el plano, se deformará formando un contacto plano de proyección circular. Algunos ejemplos donde se estudian el contacto producido por esferas son (i) las microesferas pegadas sobre las micropalanca en los SPM, (ii) los rodamientos milimétricos dentro de un motor.
- **Paraboloides: esferas en poco contacto** El contacto producido por paraboloides es muy estudiado, sobre todo en las teorías de mecánica del continuo, donde consideran el contacto de una esfera en poco contacto, i.e. la curvatura de la esfera es mucho mayor que la longitud característica del contacto ( $R \gg \ell_{\text{geo}}$  en la notación que definimos a continuación).

En este contexto el tamaño del contacto se puede caracterizar por un área de origen geométrico,  $\mathcal{A}_{\text{cg}}$ , definida a partir del área geométrica de la aspereza. Es muy común que exista simetría de rotación polar, i.e. que el contacto sea simétrico en el plano de contacto o plano  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ . En este caso, la función que caracteriza al contacto puede ser descrita por una coordenada radial sin pérdida de información relevante:  $\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \simeq \mathbf{h}(r)$ . En estas situaciones, tanto para contactos planos y curvos, se puede fijar una escala de longitud  $\ell_{\text{geo}} \sim \sqrt{\mathcal{A}_{\text{geo}}}$ , y si es curvo además debe considerarse una curvatura  $R$ .

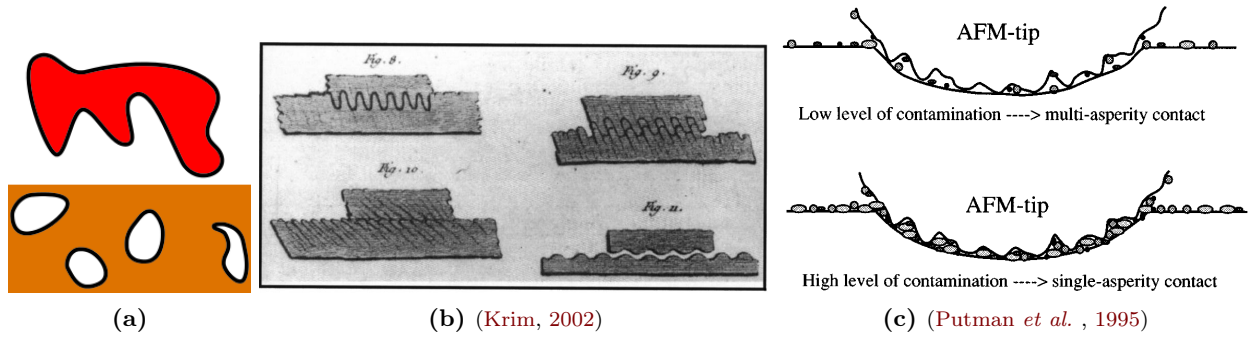
**Topología del contacto** Al presentar las propiedades intrínsecas de superficies individuales no es necesario referirse a su topología ya que siempre consideramos superficies simplemente conexas. En esta sección, clasificamos a un contacto de acuerdo a su topología, pensado como la intersección de dos superficies simplemente conexas. Esta intersección puede ser, a su vez, simplemente conexa o más comúnmente, debido a la estructura que presentan las superficies, resultar en un espacio conexo con agujeros o un espacio desconexo.

- **Contacto simplemente conexo: geometría, topografía y ambiente** La clasificación de los contactos de acuerdo a su morfología puede además ser complementada teniendo en cuenta si existe un contacto simplemente conexo o no. Al hablar de un **contacto simplemente conexo** queremos enfatizar que consideramos que la zona

<sup>23</sup>En simulaciones numéricas (Jagla & Kolton, 2010b; Aragón *et al.*, 2012) y experimentalmente en sistemas milimétricos modelo (Marrone, 1998a).

<sup>24</sup>En simulaciones numéricas (Trømborg, 2011) y experimentalmente en sistemas milimétricos modelo (Ben-David *et al.*, 2010; Rubinstein *et al.*, 2004).

<sup>25</sup>En simulaciones numéricas (Jagla, 2010) y experimentalmente (Dieterich & Kilgore, 1994; Rubinstein *et al.*, 2004; Ben-David *et al.*, 2010).



**Figura 1.14:** (a) Esquema para ilustrar la diferencia entre una región simplemente conexa y otra que no lo es. Las zonas de colores pueden representar la vista superior de una zona de contacto. (b) Esquema propuesto por Coulomb para explicar el origen del rozamiento. Aquí lo usamos para mostrar la idea de que si las dos superficies en contacto son commensurables se puede formar un contacto simplemente conexo definido por la topografía. (c) Se puede formar un contacto simplemente conexo si las cavidades existentes entre los dos cuerpos en contacto son llenadas por un tercer medio, e.g. contaminantes.

de contacto,  $\mathbf{z}_c$ , es un conjunto de puntos simplemente conexo, i.e. el contacto se da de manera homogénea e ideal sobre toda la zona de contacto; en contraste con la existencia de múltiples zonas de contacto. Debido a la estructura irregular que presentan la mayoría de las superficies, los contactos simplemente conexos son la excepción más que la regla. Sin embargo, a continuación presentamos situaciones que favorecen a que el contacto se comporte como tal.

El caso de contacto simplemente conexo que más se analiza es el un sistema aspereza-sustrato ideal, donde una única aspereza ideal esta en contacto con un sustrato idealmente plano. Esto se da cuando  $u(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  es suave en una escala de longitud definida por la geometría de la aspereza,  $\ell_{\text{geo}}$ .<sup>26</sup> En esta situación, el contacto está definido por la geometría de los objetos en contacto y sus deformaciones relativas de manera que  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  coincide con  $\mathcal{A}_{\text{cg}}$ , i.e.  $\ell_{\text{zc}} \equiv \ell_{\text{geo}}$ . Si las dos superficies en contacto son commensurables, i.e. presentan una topografía de igual período y amplitud, entonces se puede dar la formación de un contacto simplemente conexo (Jane Wang & Chung, 2013, p. 397). El caso más común es que las superficies en contacto no sean commensurables por lo que se da que existen cavidades que hacen que haya zonas donde no existe contacto. Si el nivel de adsorbatos o lubricante es suficientemente alto como para llenar dichas cavidades entonces el contacto se puede volver simplemente conexo.

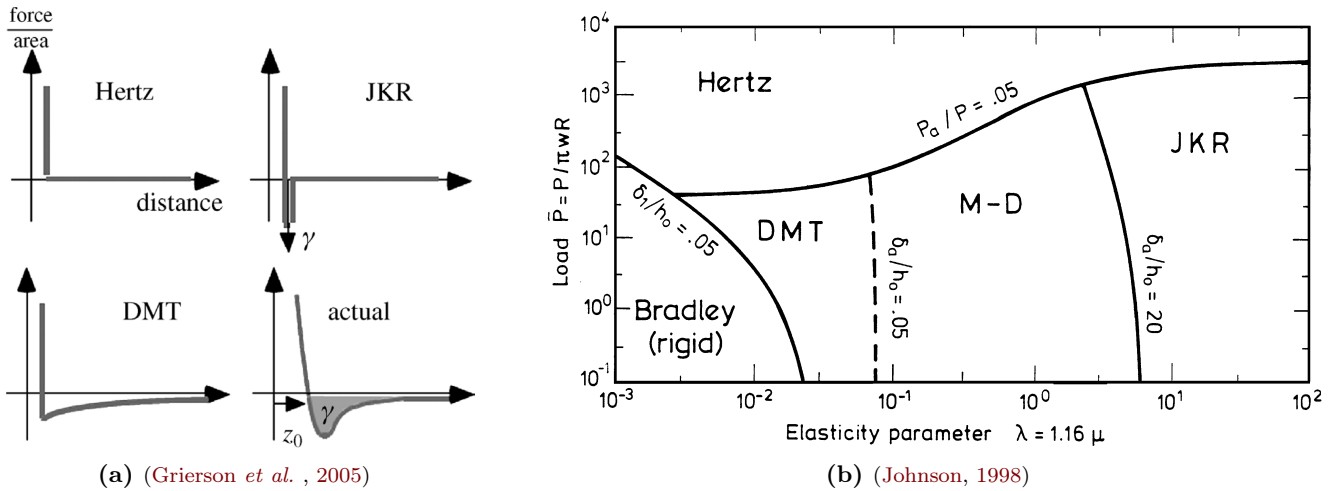
- **Múltiples zonas de contacto - Rugosidad** Bowden & Tabor (1939) fueron los primeros en estudiar de manera sistemática el área de contacto real entre cuerpos sólidos,  $\mathcal{A}_{\text{real}}$ . Establecieron la idea hoy ya intuitiva de que debido a la rugosidad que presentan las superficies en general, al poner en contacto dos superficies, la situación más común es que  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  es mucho menor que el área de origen geométrico,  $\mathcal{A}_{\text{cg}}$ . Plantearon que al aplicar una carga normal  $N_{\text{TR}}$ , esta se distribuye en  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  que esta formada por  $n_1$  zonas de contacto o uniones (“junctions” en ingles) originadas en el contacto de asperezas de tamaño mucho menor que el tamaño del objeto. Cada zona de contacto,  $\mathbf{z}_c$ , presenta un área  $\mathcal{A}_{\text{zc}}$  con  $i \in [1 : n_1]$ . La idea implícita es que si  $\mathcal{A}_{\text{real}}/\mathcal{A}_{\text{cg}} \ll 1$ , se puede considerar que las asperezas no interactúan<sup>27</sup> y las  $\mathbf{z}_c$  están bien definidas de manera que  $\mathcal{A}_{\text{real}} = \sum_{i=1}^{n_1} \mathcal{A}_{\text{zc}}$ .

Consideremos el contacto entre un sustrato y un objeto de tamaño característico  $\ell_0$ , que presenta asperezas de tamaño característico  $\ell_1 = \ell_0/\lambda_1$ . Si consideramos la aproximación recién realizada de asperezas independientes, esto implica que  $\ell_1 \ll \ell_0$  o  $\lambda_1 \gg 1$ . Otra suposición usual es que cada zona de contacto se pueda tratar como un contacto simplemente conexo como descrito en la sección anterior, i.e. como un contacto de aspereza única. Esto nos permite relacionar el área nominal  $\mathcal{A}_{\text{geo}} \simeq \ell_0 \times \ell_0$  con el área real  $\mathcal{A}_{\text{real}} = n_1 \times \ell_1 \times \ell_1$ :  $\mathcal{A}_{\text{real}}/\mathcal{A}_{\text{geo}} = n_1/\lambda_1^2$ . Cuando  $n_1$  es suficientemente grande, de manera de que sus propiedades se promedian, estos contactos forman lo que Baumberger & Caroli (2006) llaman interfaces de contactos múltiples. Una idea fuerte en tribología es lograr comprender el comportamiento de una de estas zonas de contacto y a partir de ahí deducir la dinámica y fenómenos que ocurre en sistemas más grandes (Carpick & Salmeron, 1997). El sistema modelo para estudiar una de estas zonas de contacto es el SPM. Sin embargo, como mencionamos a continuación, incluso un nanocontacto formado por una punta de un SPM puede presentar múltiples zonas de contacto.

**Nanocontactos** Al utilizar un SPM para estudiar nanocontactos, lo más usual es considerar únicamente el aspecto geométrico del sistema aspereza-sustrato, i.e. suponen que por tener curvatura nanométrica ( $R_{\text{tip}} \gtrsim 10\text{nm}$ ), la punta

<sup>26</sup>Si bien suave es un adjetivo objetivo, podemos definirlo en este contexto diciendo que  $h(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  será suave si no presenta longitudes de onda mayores a  $\ell_{\text{geo}}$ .

<sup>27</sup>i.e. pueden ser tratadas de manera independiente. Notar que existen situaciones donde se observa todo lo contrario, i.e.  $\mathcal{A}_{\text{real}}/\mathcal{A}_{\text{cg}} \gg 1$ . Esto se da en materiales extremadamente viscosos que toman la forma de la rugosidad del sustrato.



**Figura 1.15:** Comparación de los modelos de contacto continuo entre una esfera y un sustrato. (a) Gráficos cualitativos que muestran las diferentes dependencias de las fuerzas de contacto en la dirección normal con la distancia entre una esfera y un sustrato. El verdadero potencial es mejor descrito por el Lennard-Jones. (b) Espacio de parámetros donde se observa el régimen de validez de cada modelo.

es perfectamente suave<sup>28</sup>. Sin embargo, como presentamos en la sección 1.2.2, en general las puntas de SPM presentan una rugosidad subnanométrica. A nivel práctico, para saber si dicha rugosidad es o no es relevante, se suele analizar la dependencia del rozamiento con la compresión.

### Compresión de contactos 2D: deformaciones elásticas y plásticas

Para todo tipo de contacto, el primer efecto de aumentar la normal,  $N_{TR}$ , es el de deformarlo elástica o plásticamente. En un contacto plano entre dos sólidos sin rugosidad, e.g. entre dos paralelepípedos ideales (Fig. 1.11) o entre la base de un cilindro y un plano (Li & Kim, 2008), el área de contacto real,  $A_{real}$ , es independiente de la normal,  $N_{TR}$ . En este tipo de situaciones, el área de contacto real coincide con el área de origen geométrico. En general esto no ocurre debido a las curvaturas asociadas a la geometría o a la topografía de las superficies en contacto por lo que  $A_{real}$  es menor que  $A_{cg}$ . Al aumentar  $N_{TR}$ ,  $A_{real}$  aumenta con una cota superior dada por la geometría global del contacto. La idea es que al aumentar la presión en el contacto se producen deformaciones elásticas o plásticas que disminuyen la separación media entre las superficies en contacto. Esto ocurre hasta que el área de contacto es suficientemente grande como para soportar la carga. La geometría del contacto aumenta  $A_{real}$  (local o globalmente) y la topografía aumenta la cantidad de zonas de contacto. Una primera conclusión de la dependencia de  $A_{real}$  con  $N_{TR}$  es que dos cuerpos con diferente  $A_{cg}$  e igual carga normal tendrán la misma  $A_{real}$ . Esto explica la independencia del rozamiento con  $A_{cg}$  (Ec. 1.10).

Aquí describimos las dos situaciones más estudiadas en las que se suelen caracterizar la dependencia de  $A_{real}$  con  $N_{TR}$ : contactos de asperezas únicas y múltiples zonas de contacto, i.e. los efectos de la geometría y topografía respectivamente (Fig. 1.13). Más recientemente, se está trabajando también en el estudio de teorías que tengan en cuenta el contacto a distintas escalas, tanto para deformaciones elásticas (Persson *et al.*, 2015) como plásticas (Zhang & Zhao, 2004). En estas situaciones, también se obtiene a primer orden, al igual que en los modelos de múltiples zonas de contacto, una dependencia lineal entre  $A_{real}$  y  $N_{TR}$ . Cabe notar que por lo general, estos modelos no incluyen los efectos de fuerzas laterales y se refieren a situaciones sin deslizamiento.

**Deformaciones elásticas de un contacto esférico**<sup>29</sup> El modelo de Hertz se aplica a materiales homogéneos e isotrópicos que no presentan adhesión. Cuando las cargas externas son suficientemente débiles, este modelo describe muy bien las deformaciones de contactos macroscópicos. Sin embargo, al reducir la escala de los objetos, la adhesión puede resultar importante. De ser así, estas cargas internas deben ser tenidas en cuenta por más que las cargas externas sean muy débiles. En estos casos, se utilizan principalmente los modelos llamados DMT y JKR que son

<sup>28</sup>e.g. (Szlufarska *et al.*, 2008; Perry, 2004; Carpick & Salmeron, 1997). Según Chen *et al.* (2006) esto es válido para los casos donde el sustrato presenta una rugosidad  $w_h < 0,3\text{nm}$ . Por otro lado, Gosvami *et al.* (2011); Li *et al.* (2011) además de los aspectos geométricos que definen a la punta del SPM como una aspereza ideal ('single-asperity contact'), también tienen en cuenta que existen múltiples zonas de contacto a menor escala.

<sup>29</sup>El contacto esférico es el más estudiado por los modelos de mecánica del continuo para modelar la mecánica de una única aspereza aislada; e.g. (Johnson, 1998; Gnecco *et al.*, 2001; Grierson *et al.*, 2005; Reitsma *et al.*, 2006). Luan & Robbins (2005); Szlufarska *et al.* (2008) analizan las limitaciones de esta teoría al acercarse a la escala atómica. El caso de una esfera deformada plásticamente es descrito por (Jane Wang & Chung, 2013, p. 49).



extremos opuestos de la teoría de Maugis-Dugdale (MD) donde el contacto es clasificado de acuerdo a un parámetro  $\lambda$  que mide la competencia existente entre las fuerzas elásticas involucradas en contactos esféricos y la adhesión:

$$\lambda = 1,16 \times \left( \frac{W_{adh}^2 R}{z_{adh}^3 Y_{ef}^2} \right)^{1/3} = N_{adh} \left( \frac{9}{2\pi W_{adh}} \frac{R}{Y_{ef}^2} \right)^{1/3}. \quad (1.7)$$

Aquí  $Y_{ef}$  es el módulo elástico reducido entre la punta y el sustrato,  $W_{adh}$  es el trabajo de adhesión,  $z_{adh}$  es la posición de equilibrio del potencial de interacción tipo modelo Lennard-Jones y determina el rango efectivo en el cual actúa la fuerza de adhesión, de manera que  $W_{adh} = 0,97 N_{adh} z_{adh}$ .

■ **Deformaciones elásticas sin adhesión (Hertz)** Consideremos la situación analizada por (Persson, 2000, p46-51) donde solamente existe y se controla una carga externa en la dirección normal denotada  $N_{TR}$ . Su magnitud, el radio de la esfera  $R$  y el modulo de Young efectivo  $Y_{ef}$  van a determinar el valor del radio  $a$ , área proyectada  $\mathcal{A}_{2D}$  y profundidad  $h_{2D}$  del contacto :

$$a^3 = \frac{3 R N_{TR}}{4 Y_{ef}}; \quad \mathcal{A}_{2D} = \pi a^2 \sim N_{TR}^{2/3}; \quad h_{2D} = a^2 / R. \quad (1.8)$$

En este modelo el volumen del contacto se puede estimar como  $\Omega \approx \mathcal{A}_{2D} h_{2D} \propto N_{TR}^{4/3}$  y su presión promedio  $\sigma_{real} := N_{TR} / \mathcal{A}_{2D} \propto N_{TR}^{1/3}$ , i.e. por más que el  $\mathcal{A}_{2D}$  se anula a carga cero,  $\sigma_{real}$  no diverge. Mazeran & Beyaoui (2008) estudia un nanocontacto de  $Si_3N_4$  equivalente al que estudiamos en el capítulo 3.2 y obtiene que para  $R = 26,5nm$ ,  $N_{TR} = 118nN$  y  $Y_{ef} = 75,5GPa$ , el radio del contacto es  $a = 3,1nm$  y su indentación  $h_{2D} = 0,37nm$  y presión media  $\sigma_{real} = 3,8GPa$ . Además, midiendo la dureza del  $Si_3N_4$  con un nanoindentador, obtiene  $\sigma^{th} = 25GPa$  (para indentaciones entre 150 y 400nm), mayor a  $\sigma_{real}$  por lo que concluye válido el análisis en el límite elástico.

■ **Deformaciones elásticas en sistemas rígidos con adhesión débil (DMT)** Las ecuaciones presentadas para el modelo de Hertz no cambian en el modelo DMT si uno considera que la fuerza normal efectiva se debe a la carga externa más la fuerza de adhesión. Este modelo es válido para materiales rígidos con radio pequeño y fuerzas de adhesión débiles de largo alcance, e.g. aquellas producidas por fuerzas de van der Waals. Es válido cuando  $\lambda < 1,16 * 0,1$ .

■ **Deformaciones elásticas en sistemas blandos con adhesión fuerte (JKR)** El límite opuesto al modelo DMT es descrito por el modelo JKR. Esta teoría se aplica a sistemas donde la adhesión es de corto alcance y fuerte en comparación con las deformaciones elásticas, en concreto, es válida cuando  $\lambda > 1,16 * 5$ ; aunque se ha mostrado que se puede usar para estimar el radio de contacto en situaciones donde  $\lambda > 1,16 * 0,3$  (Drobek et al., 2001).

En síntesis, los modelos de mecánica del continuo para asperezas curvas dan una dependencia del área de contacto sub-lineal con la carga normal, e.g. Ec. 1.8.

**Múltiples zonas de contacto** La idea inicial es la descrita en la sección 1.2.2 referida a la existencia de múltiples zonas de contacto entre dos superficies suficientemente cercanas. La rugosidad característica de la mayoría de las superficies genera  $n_1$  contactos de área  $\mathcal{A}_{zc}$  que al soportar la carga normal  $N_{TR}$  están sujetos a una presión  $\sigma_i$ . Al aumentar  $N_{TR}$  cada aspereza se deforma elástica o plásticamente, agrandando su área de contacto hasta que  $\mathcal{A}_{real}$  es suficientemente grande para soportar la carga. Al plantear un equilibrio de fuerzas verticales se obtiene:  $N_{TR} = \sum_i^{n_{zc}} \mathcal{A}_{zc} \sigma_i$ . A continuación comentamos la idea de los modelos utilizados donde consideran por separado deformaciones elásticas o plásticas de cada aspereza. El caso menos estudiado de múltiples asperezas deformadas elásto-plásticamente es analizado originalmente por Chang et al. (1987) y resumido por Lee & Polycarpou (2007).

■ **Múltiples asperezas deformadas elásticamente (Greenwood & Williamson)** En 1966 analizaron el contacto entre un sustrato rígido y una superficie formada por la convolución de múltiples esferas elásticas (tipo Hertz) con una distribución aleatoria de alturas (gaussiana o exponencial). El resultado es que por más que cada contacto esférico presenta una dependencia  $\mathcal{A}_{zc} \sim N_{TR}^{2/3}$  (Ec. 1.8), la distribución conjunta presenta una dependencia lineal  $\mathcal{A} \sim N_{TR}$ . Al aumentar la carga normal hay dos efectos que contribuyen a la dependencia del área de contacto con la carga. Por un lado esta el efecto geométrico donde cada contacto esférico presenta una dependencia  $\mathcal{A}_{zc} \sim N_{TR}^{2/3}$ . Además, la distribución aleatoria de alturas hace que aparezcan nuevos contactos dando una dependencia mayor a  $N_{TR}^{2/3}$ . En síntesis, este modelo se aplica a sólidos con rugosidad suficientemente baja de manera que las presiones alcanzadas sean bajas comparadas con  $\sigma^{th}$  del material. Este régimen se obtiene muchas veces en materiales que deslizan produciéndose un proceso de desgaste inicial y alcanzando un estado elástico estacionario de baja rugosidad (Persson, 2000, p.49).

■ **Múltiples asperezas deformadas plásticamente (Bowden & Tabor)** En 1939 consideraron que si los contactos se deforman plásticamente, el equilibrio se alcanza cuando la presión en cada contacto es independiente de la carga normal, tomando un valor cercano al de la tensión en el límite elástico,  $\sigma^{th}$  (usualmente menor al valor de

volumen y altamente dependiente del tamaño del contacto (Baumberger, 1996)). En estas condiciones se ve entonces que el área real aumenta linealmente con la carga normal:

$$N_{\text{TR}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{zc}}} \sigma_i \mathcal{A}_{\text{zc}} \sim \sigma^{\text{th}} \sum_{i=1}^{n_{\text{zc}}} \mathcal{A}_{\text{zc}} = \sigma^{\text{th}} \times \mathcal{A}_{\text{real}}. \quad (1.9)$$

Esto muestra que  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  es independiente del  $\mathcal{A}_{\text{cg}}$  del objeto en contacto, i.e. si se duplica  $\mathcal{A}_{\text{cg}}$ , el  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  es la misma ya que esta determinada por el valor de  $\sigma^{\text{th}}$  y no por el tamaño el sistema. Como mencionamos antes, el área de contacto puede aumentar porque aumenta el área de cada contacto o el numero de contactos. En el límite plástico, Berthoud *et al.* (1999) muestran que el aumento del numero de contactos no es significativo ya que tienen un área muy chica comparado al área de los contactos pre-existentes; i.e. la formación de nuevos contactos debido a creep es despreciable. En síntesis, este modelo se aplica a sólidos con rugosidad suficientemente grande de manera que las presiones alcanzadas sean altas comparadas con  $\sigma^{\text{th}}$  del material. Esto se cumple en sistemas milimétricos modelo metálicos con rugosidad micrométrica y límite elástico bajo, i.e.  $\sigma^{\text{th}} \lesssim \text{GPa}$ . No se aplica a gomas ya que presentan alto  $\sigma^{\text{th}}$ .

Finalmente concluimos que si las deformaciones presentes en el contacto de un sistema aspereza-sustrato pueden ser descritas por la teoría de mecánica del continuo (predice una dependencia sub-lineal del área de contacto con la carga normal), entonces se considera que el contacto es de aspereza única (simplemente conexo). De lo contrario se supone que hay múltiples zonas de contacto<sup>30</sup>.

### Corte y compresión de contactos 2D

En muchos modelos es posible considerar que el rozamiento actúa en el centro de masa del objeto de estudio. Aquí esbozamos la importancia de considerar que las fuerzas de contacto son fuerzas de superficie. Consideremos dos cuerpos sólidos en contacto, cada uno con superficies caracterizadas por su morfología y estructura. Éstos, presentan distintos grados de contacto dependiendo de sus propiedades de superficie. Por ejemplo, el hecho de que el rozamiento es una fuerza de superficie implica que depende de la compresión,  $N_{\text{cg}}$ ; ya sea mediante la dependencia de  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  o  $\tau_{\text{real}}^{\text{th}}$  con  $N_{\text{cg}}$ . La cantidad de contacto es representada por el área real,  $\mathcal{A}_{\text{real}}$ , y la calidad por la tensión de ruptura de un contacto,  $\tau_{\text{real}}^{\text{th}}$ . A continuación presentamos las clásicas ‘leyes’ de rozamiento, y luego la dependencia de  $\tau_{\text{real}}^{\text{th}}$ , con la presión local,  $\sigma_{\text{real}}$  (tensión normal) planteada utilizando el criterio de fractura de Mohr-Coulomb.

**Las clásicas ‘leyes’ de Amonton-Coulomb** Clásicamente se enuncian tres ‘leyes’ de rozamiento seco :<sup>31</sup>

$$(i) \mu(\vec{\mathcal{X}}|\vec{\mathcal{X}}_*) := \frac{F_{\text{TR}}(\vec{\mathcal{X}}|\vec{\mathcal{X}}_*)}{N_{\text{cg}}} = \mu_{\text{cte}}; \quad (ii) \mu^{\text{th}}(\vec{\mathcal{X}}|\vec{\mathcal{X}}_*) := \frac{F_{\text{pin}}^{\text{th}}(\vec{\mathcal{X}}|\vec{\mathcal{X}}_*)}{N_{\text{cg}}} = \mu_0^{\text{th}}; \quad (iii) \mu_{\text{cte}} \leq \mu_0^{\text{th}} \quad (1.10)$$

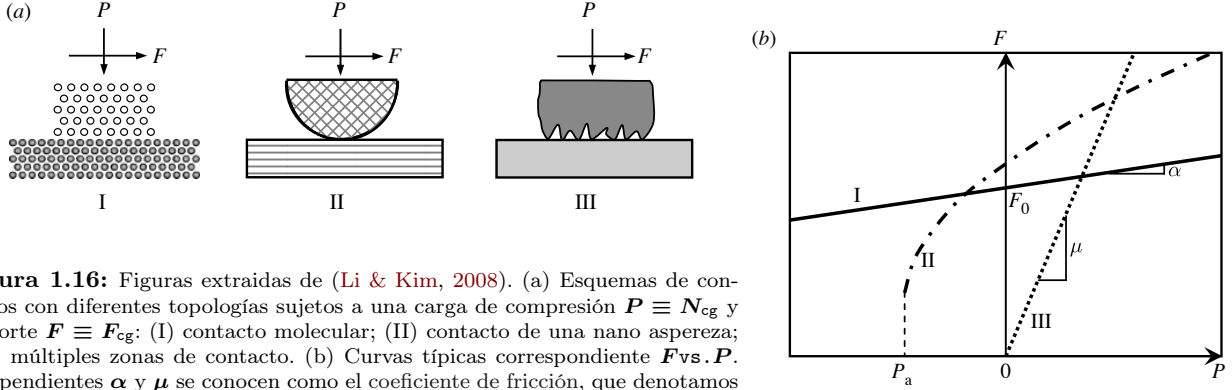
La idea es que dado dos cuerpos en contacto sin lubricación y en deslizamiento relativo a velocidad  $\mathbf{v}$ , el coeficiente de fricción,  $\mu$ , definido como el cociente entre la fuerza de rozamiento  $F_{\text{TR}}$  y la carga normal aplicada  $N_{\text{cg}}$  es una constante  $\mu_{\text{cte}}$  que no depende de las variables y parámetros del sistema,  $\vec{\mathcal{X}}|\vec{\mathcal{X}}_*$ , en particular del área geométrica  $\mathcal{A}_{\text{cg}}$  de las superficies en contacto ni de  $\mathbf{v}$ . Muchas veces  $\mu$  se suele denotar  $\mu_{\text{ss}}$  o  $\mu_{\text{d}}$  para enfatizar que es el valor cinético o dinámico del rozamiento, en contraste con el valor estático a  $\mathbf{v} = \mathbf{0}$  denotado  $\mu^{\text{th}}$ . La fórmula también vale para  $\mu^{\text{th}}$  si se considera que el rozamiento es el umbral previo al deslizamiento (Sec. 1.1.2). Resulta interesante notar que el orden de magnitud de  $\mu_{\text{cte}}$  es bastante universal y se encuentra entre 0,1 y 10, i.e. el rozamiento es del orden de la compresión. Por ejemplo, Byerlee (1978); Stesky (1978) muestran valores similares de  $\mu_{\text{cte}}$  en varias rocas y distintas condiciones experimentales. Como describimos a continuación, las limitaciones de estas leyes se refieren en general a dependencias de segundo orden o logarítmicas respecto a  $\mu_{\text{cte}}$ . En general la relación entre  $F_{\text{TR}}$  y la carga normal efectiva,  $N_{\text{TR}}$ , es una ley de potencia con exponente  $m$  menor o igual a uno:

$$F_{\text{TR}} = \mu [N_{\text{TR}}]^m \quad \equiv \quad \mu := \frac{F_{\text{TR}}}{N_{\text{TR}}} \sim [N_{\text{TR}}]^{m-1}; \quad \text{con } N_{\text{TR}} := N_{\text{cg}} + N_{\text{adh}}, \quad (1.11)$$

donde  $N_{\text{TR}}$  tiene en cuenta a la fuerza de adhesión  $N_{\text{adh}}$ . En tamaños milimétricos o mayores  $N_{\text{adh}}$  suele ser despreciable, aunque existen notables excepciones como la de los lagartos que pueden caminar en paredes y techos (Gravish *et al.*, 2009). Si  $N_{\text{adh}}$  es despreciable entonces  $F_{\text{TR}} \rightarrow 0$  si  $N_{\text{cg}} \rightarrow 0$  (Fig. 1.16III).

<sup>30</sup>En la práctica, muchas veces es más accesible medir la fuerza de rozamiento,  $F_{\text{TR}}$ , que el área de contacto  $\mathcal{A}_{\text{real}}$ . Basándose en la hipótesis de que  $F_{\text{TR}} \propto \mathcal{A}_{\text{real}}$  se mide el rozamiento en función de la carga normal y a partir de ahí se deduce el tipo de contacto. Si la dependencia es sub-lineal, el contacto es de aspereza única.

<sup>31</sup>Gao *et al.* (2004) presentan una discusión acerca de la generalidad de estas leyes, comunmente llamadas leyes de Amonton-Coulomb.



**Figura 1.16:** Figuras extraídas de (Li & Kim, 2008). (a) Esquemas de contactos con diferentes topologías sujetos a una carga de compresión  $P \equiv N_{cg}$  y de corte  $F \equiv F_{cg}$ : (I) contacto molecular; (II) contacto de una nano aspereza; (III) múltiples zonas de contacto. (b) Curvas típicas correspondiente  $F$  vs.  $P$ . Las pendientes  $\alpha$  y  $\mu$  se conocen como el coeficiente de fricción, que denotamos  $\mu_h$  en la ecuación 1.13.

**Nanocontactos** Como lo enfatiza Bennewitz (2015), los resultados obtenidos en nanocontactos para la dependencia del rozamiento con la compresión son muy variados. Por ejemplo, Riedo & Gnecco (2004) utiliza  $m = 2/3$  al estudiar el contacto de una punta de SPM con un sustrato de vidrio de  $1\text{nm}$   $w_h$ , donde la fuerza de adhesión es de origen capilar. Schwarz *et al.* (1996) observan  $m = 2/3$  en un sustrato de GeS y  $m \sim 1$  en un sustrato de grafito (HOPG). La idea general es que si  $m < 1$  se tiene una única aspereza formando un contacto simplemente conexo cuya área aumenta con la compresión (Fig. 1.16II) y si  $m \simeq 1$  existen múltiples zonas de contacto (Fig. 1.16III).

**Extensión del criterio de fractura de Mohr-Coulomb para calcular el rozamiento** A finales del siglo XVIII, Coulomb estableció que la tensión máxima a partir de la cual se produce la fractura de un sólido 3D (la tensión umbral de corte  $\tau^{th} := F_{pin}^{th}/\mathcal{A}_{cg}$ ) depende linealmente con la presión media (geométrica) en los contactos,  $\sigma_{cg} := N_{TR}/\mathcal{A}_{cg}$  (Popova & Popov, 2015):

$$\tau^{th}(\sigma_{cg}) = \tau^{coh} + \mu_N \sigma_{cg}; \quad (1.12)$$

donde  $\tau^{coh}$  es la tensión de ruptura geométrica en ausencia de carga normal, i.e. corresponde exclusivamente a la cohesión existente en el sólido y  $\mu_N$  se denomina coeficiente de fricción interna. Podemos plantear este criterio para las tensiones dentro de la banda TR (sistema prácticamente 2D) de manera que las tensiones locales de cada contacto dependen del área real  $\tau_{real}^{th} := F_{pin}^{th}/\mathcal{A}_{real}$  y  $\sigma_{real} := N_{TR}/\mathcal{A}_{real}$ :

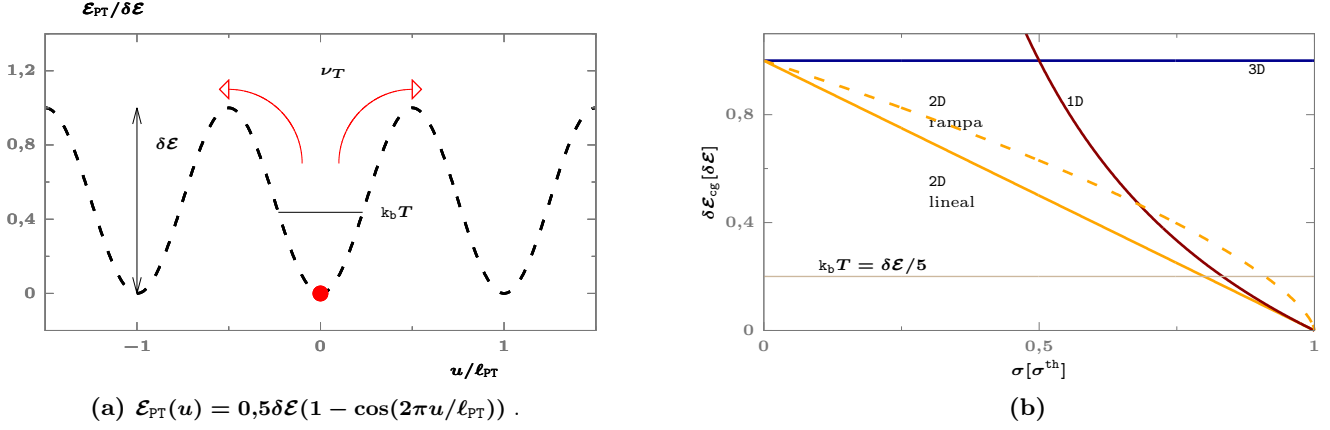
$$\tau_{real}^{th}(\sigma_{real}) = \tau^{adh} + \mu_h \sigma_{real}; \quad (1.13)$$

donde  $\tau^{adh}$  es la tensión de ruptura local en ausencia de carga normal y corresponde a la adhesión existente entre las superficies.  $\tau^{adh}$  depende de la separación media entre las superficies,  $\bar{h}$  y el coeficiente de fricción,  $\mu_h$ , depende del gradiente medio,  $\nabla \bar{h}$ . Por ejemplo en Piétrement & Troyon (2001) estudian nanocontactos de sílice y observan que  $\tau^{adh}$  es mayor en humedad ambiente que en vacío (adjudicado al aumento de las fuerzas capilares) y  $\mu_h$  es prácticamente constante. El criterio de Mohr-Coulomb es analizado por (Persson, 2000, p. 28) en el contexto de contactos milimétricos, por (Popov, 2010, p. 338) en el contexto de medios granulares, por Israelachvili (2011) en términos generales y por Li & Kim (2008); Braun & Naumovets (2006) en el contexto de contactos moleculares. Considerando el modelo Bowden-Tabor, i.e. el rozamiento,  $F_{TR}$ , es la fuerza necesaria para cortar los contactos (micro-junturas)  $-\tau_{real} \equiv \tau_{real}^{th}$ - se obtiene:

$$F_{TR} = \tau_{real}^{th} \times \mathcal{A}_{real} = \tau^{adh} \mathcal{A}_{real} + \mu_h N_{TR}; \quad \equiv \quad \mu = \tau^{adh}/\sigma_{real} + \mu_h \quad (1.14)$$

Dependiendo del peso relativo de estos dos términos es lo que Israelachvili (2011) llama contacto adhesivo o contacto controlado por la carga.

**Origen de Ley de Amonton-Coulomb** Si partimos de la la ecuación 1.14, obtenemos  $m = 1$  solo en aquellas situaciones donde: (i)  $\tau^{th} \ll N_{TR}/\mathcal{A}_{real}$ , i.e. la tensión de corte debido a la adhesión es mucho menor que la presión media; (ii)  $\mathcal{A}_{real}$  no dependa de  $N_{TR}$ , e.g. en contactos planos; (iii)  $\mathcal{A}_{real} \sim N_{TR}$ , e.g. en superficies plásticas (metales) (Bowden & Tabor, 1954) y superficies elásticas fractales (Braun & Naumovets, 2006, p.86). Por ejemplo, si  $\mathcal{A}_{real}$  aumenta linealmente con la carga normal  $N_{TR}$  como se da cuando hay múltiples contactos deformados plásticamente ( $N_{TR} = \sigma^{th} \mathcal{A}_{real}$  Ec. 1.9) entonces se obtiene directamente la ecuación de Amonton-Coulomb (Ec. 1.10) con  $\mu_{cte} = \tau^{th}/\sigma^{th}$ . En este sentido, muchas veces se dice que la ley  $F_{TR} \propto N_{TR}$  es de origen geométrico.



**Figura 1.17:** (a) Oscilador puntual de masa  $M$  (punto rojo,  $\ell_{geo} \ll \ell_{PT}$ ) ubicada en un mínimo local,  $u_0 = 0$ , del potencial  $E_{PT}(u)$ . La energía térmica,  $k_B T$ , hace que  $M$  oscile con frecuencia  $\nu_{E0}$  alrededor de  $u_0$  y que supere la energía umbral,  $\delta\mathcal{E}$ , escapando a otro mínimo local con frecuencia  $\nu_T := \nu_{E0} \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{E}}{k_B T}\right)$  Ec. 1.15. (b) Energía umbral en función de la tensión local para sistemas 1D, 2D y 3D.  $\delta\mathcal{E}_{cg} \propto (\sigma/\sigma^{th})^{-m} - 1$ ,  $\delta\mathcal{E}_{cg} = \delta\mathcal{E}(1 - \sigma/\sigma^{th})^m$  y  $\delta\mathcal{E}_{cg} = \delta\mathcal{E}$  respectivamente. Con un segmento horizontal se esquematiza el valor de la energía térmica,  $k_B T$ . En el caso 2D se cumple que  $\sigma^{th} = \delta\mathcal{E}/\Omega_T$  y se muestran el caso lineal ( $m = 1$ ) y el llamado en rampa ( $m = 2/3$ )

### 1.2.3. Condiciones ambientales (normales): fuentes de temperatura y humedad

Es muy común realizar un primer análisis y modelado de sistemas en rozamiento suponiendo condiciones de vacío y temperatura cero, i.e. en ausencia de condiciones ambientales. Por ambiente nos referimos a aquellos elementos o sustancias que rodean a los cuerpos sólidos en contacto, también llamados agentes externos ya que no incluyen a los cuerpos cuya dinámica se desea estudiar.<sup>32</sup> Sin embargo, al tomar como sistema a la banda TR, elementos del ambiente pasan a formar parte del sistema de estudio. En esta sección nos interesa introducir tres situaciones en las que el ambiente puede imponer condiciones sobre las propiedades de los sistemas en contacto: (i) los efectos térmicos originados por el movimiento aleatorio de las moléculas que componen al ambiente de mayor volumen; (ii) la posible adsorción y condensación cuando el ambiente es gaseoso (y su efecto en la formación de puentes de agua en nanocontactos); (iii) los efectos sobre la separación media de las superficies que pueden tener los ambientes sólidos o líquidos (llamados confinados TR). En la sección 1.2.4 discutimos situaciones en las cuales las condiciones ambientales favorecen la existencia de procesos de envejecimiento en sistemas en contacto.

#### Temperatura del ambiente: reservorio de energía para un forzado estocástico

En 1827, Robert Brown observó a través de un microscopio partículas de polen moverse erráticamente en un medio acuoso. Propuso que dicho movimiento estaba originado por el impacto aleatorio y constante de las moléculas mucho más pequeñas que conformaban el líquido. Esta observación muestra la idea base del movimiento constante que presentan las moléculas de un ambiente a temperatura finita; idea que fue luego utilizada en la teoría de los gases ideales y teoría cinética de Boltzman. Estas teorías piensan a la temperatura ambiente,  $T_{amb}$ , como una medida de la velocidad promedio de las moléculas que lo conforman, contribuyendo con una energía del orden de  $k_B T_{amb}$  a su movimiento, donde  $k_B$  es la constante de Boltzman. En caso de la banda TR, entendemos que  $T_{amb}$  contribuye con una energía  $k_B T_{amb}$  en la formación y ruptura de estructuras de anclaje.

Desde un punto de vista probabilístico, las partículas de polen observadas por Brown, o en general cualquier sistema inmerso en un ambiente a temperatura  $T_{amb}$  (baño térmico), presentan una **probabilidad por unidad de tiempo** de aumentar su energía una cantidad  $\delta\mathcal{E}$  que es proporcional a  $\exp(-\delta\mathcal{E}/k_B T_{amb})$ . Esto es equivalente a que el sistema presente una fuerza aleatoria descrita por ruido blanco, i.e. un ruido gaussiano decorrelacionado. En este sentido, **la descripción presentada no sólo es válida para fluctuaciones de origen térmico, sino también puede aplicarse a situaciones en las que existe otro tipo de ruido blanco en el sistema** (Baumberger & Caroli, 2006).<sup>33</sup> Lo importante es la existencia de una fuente externa que agregue energía al sistema de forma

<sup>32</sup>E.g. en sistemas tectónicos el ambiente puede referirse a la atmósfera y a la astenósfera; en sistemas milimétricos modelo o en sistema micro-electro-mecánico, el ambiente puede referirse al aire y a su contenido de humedad.

<sup>33</sup>E.g. ruido mecánico en sistemas granulares porosos (Reddy *et al.*, 2011) o en el deslizamiento de una punta nanométrica en un SPM (Labuda *et al.*, 2012; Dong *et al.*, 2012, 2014). Como enfatizan Liu *et al.* (2015), en este último caso, el ruido mecánico puede ser originado por ruido electrónico (50 o 60hz) o vibraciones mecánicas o sonoras del equipo que se traducen en vibraciones de la punta y la micropalanca. Utilizando el teorema de equipartición, calculan que vibraciones de 200kHz con una amplitud de 0,2nm corresponde a una temperatura efectiva de 1800K, la cual no tiene un significado físico sino solamente representa la magnitud del ruido en unidades de temperatura. No tenemos claro la influencia del espectro del ruido en la respuesta del sistema, i.e. como depende el siguiente análisis de



aleatoria. De hecho, en la sección 3.2.2, presentamos mediciones donde al anular la aislación sonora del equipo de medición del SPM, la punta nanométrica presenta un ruido suficientemente grande como para desarrollar de forma global una respuesta umbral frágil.

**Procesos de activación térmica** Nos interesan aquellas situaciones en las que existe una energía umbral,  $\delta\mathcal{E}$ , a partir de la cual el sistema cambia su estado, o equivalentemente, se desestabiliza. En el caso en que la única fuente de energía externa es la energía térmica,  $k_b T$  (i.e. las tensiones externas son nulas,  $\sigma = 0$  y la temperatura del sistema,  $T$ , es igual a la del ambiente,  $T_{\text{amb}}$ ), la frecuencia media con la que se da dicho cambio de estado se puede escribir como:

$$\nu_T(\sigma = 0, T|\delta\mathcal{E}) \equiv \nu_{\sigma 0} := \nu_{\mathcal{E}0} \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{E}}{k_b T}\right), \quad \mathcal{T}_T^{\text{th}} := \frac{1}{\nu_T}, \quad (1.15)$$

donde  $\mathcal{T}_T^{\text{th}}$  es el tiempo típico que le lleva al sistema cambiar de estado, y donde  $\nu_{\mathcal{E}0}$  es la frecuencia con la que el sistema intenta cambiar de estado y además corresponde a la frecuencia cuando el umbral es nulo, i.e.  $\nu_{\mathcal{E}0} := \nu_T(\sigma = 0, T|\delta\mathcal{E} = 0)$ . Esta descripción es equivalente a la de Eyring/Arrhenius utilizada en el caso de las reacciones químicas, donde  $\delta\mathcal{E}$  representa la energía de activación y  $\nu_T$  la tasa de reacción. A continuación comentamos sobre tres aspectos fundamentales de los procesos de activación: la inercia, el tamaño y la estructura.

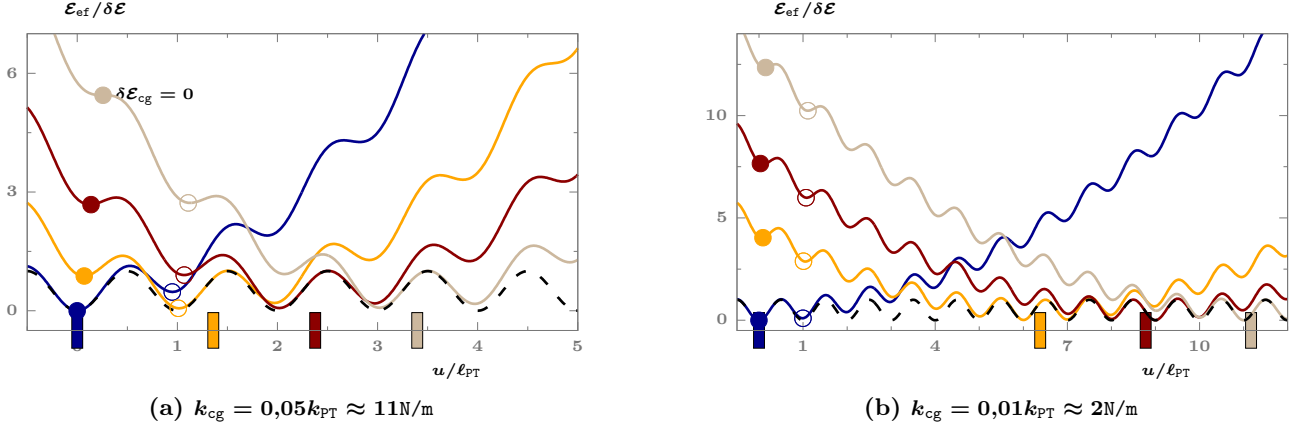
- **Frecuencia característica de un oscilador** La dinámica de umbrales puede ser estudiada considerando que la masa,  $M$ , del sistema es puntual y se encuentra en un mínimo local de un potencial efectivo,  $\mathcal{E}_{\text{TR}}(u)$ . e.g. en la figura 1.17a se muestra el caso de un potencial periódico de período  $\ell_{\text{PT}}$  utilizado en el modelo PT (Sec. 1.1), i.e.  $\mathcal{E}_{\text{TR}} \leftarrow \mathcal{E}_{\text{PT}}(u) = 0,5\delta\mathcal{E}(1 - \cos(2\pi u/\ell_{\text{PT}}))$ . La energía térmica permite que el sistema aumente su energía respecto del mínimo  $\mathcal{E}_{\text{TR}}(u_0)$ . En este contexto el sistema es un oscilador armónico (Sec. 2.1) que oscila con frecuencia  $\nu_{\mathcal{E}0} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\mathcal{E}_{\text{TR}}''(u_0)/M}$ . Esta es la frecuencia con la que el oscilador intenta superar la barrera de energía y la supera una fracción de veces  $\nu_T/\nu_{\mathcal{E}0} = \exp(\delta\mathcal{E}/k_b T)$ .
- **Efectos de tamaño y longitud de activación térmica** Las barreras de energía,  $\delta\mathcal{E}$ , que debe superar un sistema son extensivas, i.e. aumentan con su tamaño; por lo que si la longitud característica de un sistema,  $\ell_{\text{geo}}$  (Sec. 1.2.2), es muy grande, las fuerzas aleatorias originadas por la temperatura ambiente no serán suficientes para desestabilizar al sistema. Por ejemplo, [Israelachvili \(2011\)](#) obtiene que en condiciones ambientales normales, partículas de  $\ell_{\text{geo}} \gtrsim 1\text{nm}$  tienen una energía de adhesión significativamente mayor que  $k_b T$  por lo que su activación térmica es muy poco probable, i.e. son atómicas. Esto nos permite definir una longitud (volumen) de activación térmica,  $\ell_T$  ( $\Omega_T$ ), como la máxima longitud (volumen) de un sistema a partir de la cual los efectos térmicos se vuelven despreciables. Al igual que [Israelachvili \(2011\)](#), pero en el contexto de contactos bidimensionales, [Baumberger & Caroli \(2006\)](#); [Rice et al. \(2001\)](#) concluyen que si  $T \approx 20^\circ\text{C}$ , entonces  $\ell_T \approx 1\text{nm}$ .
- **Sistemas plásticos debilmente estructurados** Cuando el tamaño de un sistema es muy grande para cambiar de estado abruptamente por efectos térmicos, i.e. sistemas donde  $\ell_{\text{geo}} \gg \ell_T$ , se puede dar el caso en que su estructura interna permita que sea analizado como un ensamble de elementos más pequeños, cada uno con un umbral levemente mayor a  $k_b T$ .<sup>34</sup> De esta manera, cada elemento puede ir cambiando de estado individualmente y eventualmente el sistema completo también lo hace (abrupta o suavemente). Esto puede ser un proceso muy largo a menos que sea inducido por una fuerza externa, como detallamos a continuación.

**Creep térmico: flujo en sistemas plásticos con estructura interna** Una ley de flujo generalmente está asociada a fluidos. Sin embargo, un material plástico con estructura interna sometido a una carga externa, se puede comportar como un fluido en una escala de tiempo suficientemente larga o si la temperatura del ambiente es suficientemente alta ([Barnes, 1999](#)). Este fenómeno, denominado creep o flujo térmico, esta originado en las fuerzas aleatorias que produce un baño térmico de energía  $k_b T$ , que en conjunto con una carga externa,  $\mathbf{F}_{\text{cg}}$ , generan una deformación irreversible,  $\epsilon$ , en la dirección de  $\mathbf{F}_{\text{cg}}$ . La ley de creep determina la dependencia de la tasa de deformación,  $\dot{\epsilon}$ , con la tensión local,  $\sigma := \mathbf{F}_{\text{cg}}/\mathcal{A}$ , y con la temperatura del ambiente:  $\dot{\epsilon} = \text{CreepRate}(\sigma, T) \propto \nu_T(\sigma > 0, T|\delta\mathcal{E})$ . Nos interesa distinguir si las deformaciones ocurren en un plano o en un volumen, i.e. distinguir la dimensionalidad de la interacción del elemento activado térmicamente con sus vecinos:

- **Creep térmico tridimensional [3D]** Al analizar deformaciones en un volumen homogéneo, la tensión está determinada por el área de origen geométrico ( $\mathcal{A}_{\text{cg}}$ ) de la superficie donde se aplica la carga:  $\sigma \rightarrow \sigma_{3D} := \mathbf{F}_{\text{cg}}/\mathcal{A}_{\text{cg}}$ . Fenomenológicamente se obtiene que la ley de creep es una ley de potencias con exponente  $m$  ([Shimamoto, 1986](#);

si el ruido es blanco o de color.

<sup>34</sup>e.g. esto sucede en sistemas granulares porosos poco densos, líquidos estructurales o en la red que forman las vacancias dentro de un sólido. En muchas situaciones, la banda TR también puede ser considerada un sistema plástico debilmente estructurado, sobre todo cuando existen múltiples zonas de contacto (Sec. 1.2.2). En estos casos, cada zona de contacto presenta un energía umbral,  $\delta\mathcal{E}_{\text{zc}}$ .



**Figura 1.18:** Continuación de la figura 1.6. La energía térmica  $k_b T < \delta \mathcal{E}$  hace que  $M$  oscile con frecuencia  $\nu_{\mathcal{E}0}$  alrededor de  $u_0$  y que supere la energía umbral,  $\delta \mathcal{E}_{cg}$ , escapando a otro mínimo local con frecuencia  $\nu_T := \nu_{\mathcal{E}0} \exp\left(-\frac{\delta \mathcal{E}_{cg}}{k_b T}\right)$ , Ec. 1.15. El oscilador en el mínimo contiguo a  $u_0$  se lo representa con un círculo vacío. Presentamos sistemas blandos en donde  $k_{cg} < k_{PT}$  de manera que el sistema se vuelve metaestable. (a) Se muestran los potenciales cuando  $\delta \mathcal{E}_{cg} = 0$ , donde  $\sigma_{2D} = \sigma^{th} := \pi \delta \mathcal{E} / \ell_{PT} \sqrt{1 - (k_{cg}/k_{PT})^2}$ .

Barnes, 1999; Noda & Shimamoto, 2010):

$$\text{CreepRate} \leftarrow \text{CreepRate3D}(\sigma_{3D}, T) \propto \nu_{\sigma 0}(T|\delta \mathcal{E}) \sigma_{3D}^m. \quad (1.16)$$

Se puede interpretar que la frecuencia característica de la activación, aumenta con la tensión:  $\nu_{\mathcal{E}0} \propto \sigma_{3D}^m$ .

- **Creep térmico bidimensional [2D] (lineal)** En un sistema 2D, representativo del contacto entre dos superficies, la tensión en una zona de contacto está determinada por el  $\mathcal{A}_{real}$ :  $\sigma \leftarrow \sigma_{2D} := F_{cg}/\mathcal{A}_{real}$ . En una primera aproximación se puede considerar que  $\sigma_{2D}$  disminuye linealmente la energía umbral:<sup>35</sup>  $\delta \mathcal{E}_{cg} = \delta \mathcal{E} - \Omega_T \sigma_{2D} = \delta \mathcal{E}(1 - \sigma_{2D}/\sigma^{th})$ , donde  $\Omega_T$  es el volumen de activación térmica (Baumberger & Caroli, 2006) y  $\sigma^{th} := \delta \mathcal{E}/\Omega_T$  el umbral a temperatura cero, i.e. el umbral a partir del cual la tensión es suficientemente grande para superar la barrera de energía,  $\delta \mathcal{E}$ , sin necesidad de que existan fuerzas externas (e.g. provenientes de la energía térmica). Considerando que hay una probabilidad de saltos en la dirección de  $F_{cg}$  y también en la dirección opuesta, a partir de la ecuación 1.15 se obtiene la ley de flujo debido a efectos térmicos en un sistema bidimensional (Müser, 2011; Bar-Sinai *et al.*, 2014):

$$\text{CreepRate} \rightarrow \text{CreepRate2D}(\sigma_{2D}, T) = 2\nu_{\sigma 0}(T|\delta \mathcal{E}) \sinh\left(\frac{\Omega_T \sigma_{2D}}{k_b T}\right). \quad (1.17)$$

Este modelo parte de una situación de tensión muy baja, donde  $\delta \mathcal{E}_{cg} \lesssim \delta \mathcal{E}$  (curvas amarillas y rojas en la figura 1.18), de manera que la forma de  $\mathcal{E}_{TR}$  alrededor del mínimo,  $u_0$ , no cambia significativamente respecto a la situación sin tensión (curvas azules en la figura 1.18). De esta manera, la frecuencia con la que el sistema intenta desestabilizarse,  $\nu_{\mathcal{E}0}$  es constante. Al aumentar  $\sigma_{2D}$ , la energía umbral,  $\delta \mathcal{E}_{cg}$ , disminuye (Fig. 1.17b). Cuando  $\delta \mathcal{E}_{cg} = k_b T$  la tensión se encuentra muy cerca del umbral a temperatura cero:  $\sigma^{th} := \delta \mathcal{E}/\Omega_T$  (curvas beige en las figuras 1.6b y 1.18a). En este límite, se espera que  $\nu_{\mathcal{E}0}$  aumente; e.g. Müser (2011) propone  $\nu_{\mathcal{E}0} \propto (\sigma^{th} - \sigma_{2D})^{-m}$ , Riedo *et al.* (2003) utiliza  $m = 1/2$ , o como vimos para el caso 3D, podría ser que  $\nu_{\mathcal{E}0} \propto \sigma_{2D}^m$ . En el estudio de nanocontactos (sección 3.2), nosotros consideramos  $\nu_{\mathcal{E}0} \propto (1 - \exp(-\delta \mathcal{E}_{cg}/k_b T))^{-1}$ , de manera que  $\ln(1 + \nu_{\mathcal{E}0}/\nu_T) = \delta \mathcal{E}_{cg}/k_b T$ .

- **Creep térmico unidimensional [1D]** Por completitud presentamos a las paredes de los dominios magnéticos en películas ferromagnéticas ultra delgadas como ejemplo de sistemas unidimensionales. Aquí la barrera de energía,  $\delta \mathcal{E}_{cg}$ , diverge al anularse el campo externo (análogo a  $\sigma_{2D}$ ) y se anula cuando el campo aplicado alcanza el campo de desanclaje (análogo al límite plástico,  $\sigma^{th}$ , Sec. 1.2.4):  $\delta \mathcal{E}_{cg} \propto (\sigma/\sigma^{th})^{-m} - 1$  (Fig. 1.17b). Recientemente Caballero *et al.* (2018) han analizado la aplicación de esta ley de flujo a valores de campo cercanos al campo de desanclaje.
- **Efectos de la dimensión** Aquí queremos remarcar que en comparación con su contraparte 3D, un sistema 2D es más propenso a mostrar efectos térmicos, i.e. tiene una mayor tasa de deformación en condiciones externas similares. Esto implica que bajo condiciones donde sistemas 3D suelen ser considerados atérmicos, estos pueden mostrar efectos térmicos a nivel friccional, i.e. pueden formar una banda TR prácticamente 2D donde la activación

<sup>35</sup>Esta consideración es equivalente a plantear una distribución constante de barreras de energía entre  $\delta \mathcal{E}_< = 0$  y  $\delta \mathcal{E}_> = \delta \mathcal{E}$  (Snieder *et al.*, 2017).

térmica sí es relevante. Por un lado, comparando las ecuaciones 1.16 y 1.17 observamos que en un sistema 2D la tasa de deformación cambia más rápidamente con  $\sigma$  que en un sistema 3D ( $\exp(\sigma)$  vs.  $\sigma^m$ ). Además, como detallamos en la sección 1.2.2 referido al área de contacto entre sólidos, es común que  $\mathcal{A}_{\text{real}} \ll \mathcal{A}_{\text{cg}}$ , lo que implica que ante una misma carga externa, un sistema 2D presenta una tensión mayor ( $\sigma_{3D} := F_{\text{cg}}/\mathcal{A}_{\text{cg}} \ll \sigma_{2D} := F_{\text{cg}}/\mathcal{A}_{\text{real}}$ ) y consecuentemente una mayor tasa de deformación. En el caso de la banda TR, esto se da cuando su densidad de anclajes,  $\theta_{\text{pin}}$ , es mucho menor que su densidad máxima  $\theta_*$ , de manera que la interacción entre los elementos que componen los anclajes o los anclajes en sí son mucho más débiles que cuando  $\theta_{\text{pin}} = \theta_*$ . Como mencionamos previamente, esto favorece que los elementos presenten una dinámica de umbrales activada por efectos térmicos. Según Barnes (1999), en un volumen 3D homogéneo, los efectos de creep son apreciables cuando la temperatura ambiente es mayor a la mitad de la temperatura de fusión del material. En una superficie, los elementos tienen menor cantidad de enlaces que un elemento en el interior del volumen (o hay enlaces mas débiles con la otra superficie) por lo que la energía umbral que se debe superar para salir del mínimo del potencial en el que se encuentra es menor. En este marco, esto es equivalente a decir que las superficies tienen una temperatura de fusión menor que la del sólido.

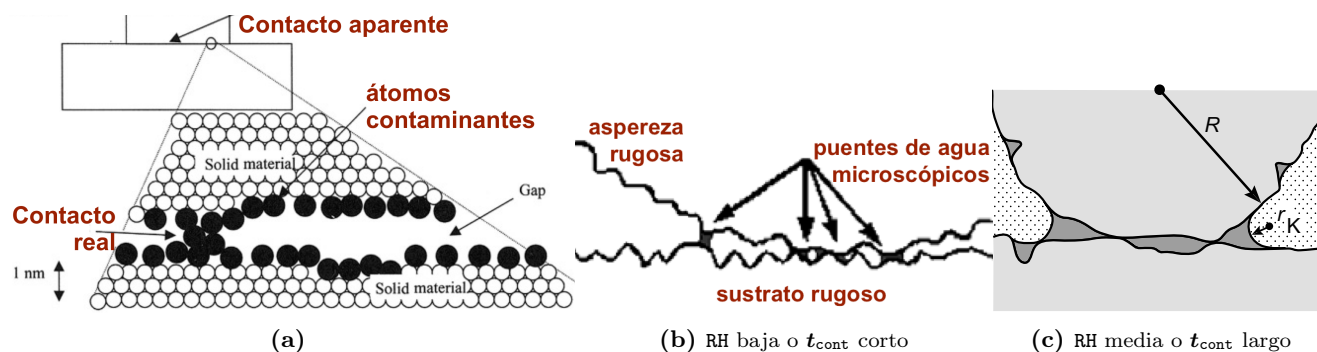
**Temperatura de la banda TR: disipación de energía** La temperatura de la banda TR no es necesariamente la misma que la del ambiente. La idea es que sí lo será solo si la banda TR se encuentra en condiciones cuasi-estáticas. Como contraejemplo, se puede pensar en alguna situación muy particular donde exista una reacción química lo suficientemente exotérmica como para aumentar la temperatura de la banda TR. Aquí nos interesa marcar la posible diferencia entre la temperatura de la banda TR y la del ambiente y comentar acerca de efectos cinéticos en el caso de superficies en deslizamiento. Al aumentar la velocidad de deslizamiento, los mecanismos disipativos serán cada vez más importantes, resultando en un aumento local de la temperatura de la banda TR. Por un lado, el aumento local de la temperatura aumenta el peso estadístico ( $\exp -\delta\mathcal{E}/k_bT$ ) y por otro, el aumento de la velocidad disminuye el tiempo de contacto medio, i.e. el tiempo en el cual se puede producir una inestabilidad (Israelachvili, 2011, p. 484). Es decir, a velocidades altas la cantidad de eventos térmicamente activados es regulada por dos efectos contrapuestos. En general, se considera que cuando la disipación es suficientemente grande como para aumentar la temperatura de la banda TR, el tiempo de contacto medio es muy chico como para que el sistema se pueda desestabilizar. Al aumentar aún más la velocidad, el material se funde comportándose como un sistema lubricado en el cual el rozamiento disminuye.<sup>36</sup> Este debilitamiento cinético originado por fundición (conocido como ‘thermal-weakening’), es de naturaleza diferente al debilitamiento cinético originado por envejecimiento. En esta tesis nos interesa analizar este último caso que suele observarse a velocidades menores donde no existe ‘thermal-weakening’.

### Humedad del ambiente: reservorio de materia para la adsorción y condensación

Cuando dos sólidos están fuera de contacto, idealmente uno puede pensar que no existe ningún medio que los separa. Esto se logra experimentalmente al estudiar sistemas en equipos de ultra alto vacío. A menos que se opere en dichas condiciones, podemos afirmar que existirán vapores en el ambiente (i.e. moléculas de distintas sustancias en estado gaseoso). Su nivel de participación en el contacto entre dos sólidos (Fig. 1.19a) va a estar determinado principalmente por la cantidad de moléculas existentes alrededor de las zonas de contacto y el grado de afinidad para adsorberse o reaccionar químicamente. Por ejemplo, si existen pocas moléculas que son muy afines a una de las superficies pueden tener más efectos en la tribología de los contactos que si hay más moléculas que no se adsorban ni reaccionen con las superficies (e.g. un contacto en atmósfera de nitrógeno). Esto dependerá del nivel de vacío si es que existe, presión parcial del vapor y temperatura del ambiente. A su vez, estas condiciones sumado a la estructura superficial que presenten los sólidos en contacto van a determinar la posibilidad de que el vapor condense o se adsorba sobre la superficie y pueda participar del contacto, e.g. como un lubricante. Concluimos que una primera clasificación que se puede hacer al comparar experimentos es en discriminar entre los que han sido realizados en condiciones de ultra alto vacío y aquellos realizados en condiciones ambiente. En la sección 3.2 utilizamos los conceptos expuestos a continuación para interpretar las mediciones de fricción de nanocontactos de sílice.

Recientemente, Seong Kim y colaboradores han realizado dos trabajos donde se resumen la influencia de distintos vapores del ambiente sobre una variedad de materiales, tanto en escala nano y micrométrica (Barthel *et al.*, 2014) como a escalas mayores (Alazizi *et al.*, 2015). En particular, el caso en que los vapores estan compuestos por moléculas de agua es uno de los más relevantes ya que el aire del ambiente en el que vivimos siempre posee cierto porcentaje de agua (humedad). La existencia de humedad en el ambiente tiene distintos efectos sobre el contacto entre superficies. En esta sección hacemos énfasis en los efectos del agua que se encuentra en el ambiente sobre la banda TR; e.g. puede condensar alrededor de algunos puntos de contacto o puede adsorberse formando una capa líquida que separa y lubrica las superficies. Su identificación resulta clave para lograr entender otras dinámicas y fenómenos de interés, e.g. los ciclos RUF (Sec. 1.1.2) o el envejecimiento de la banda TR (Sec. 1.2.4).

<sup>36</sup>e.g. se observa en el deslizamiento de hielo sobre hielo a temperaturas bajo cero (Bowden & Tabor, 1954). Se dice que la capa de agua que se forma se debe al calentamiento por fricción y no por presión, ya que se observa una fricción estática mayor a la cinética.



**Figura 1.19:** Esquemas adaptados de (a) (Kendall, 2001, p.105); (b) Mazeran (2006); (c) (Israelachvili, 2011, p. 457). Los vapores del ambiente (contaminantes o humedad) pueden condensar entre las cavidades formadas por la estructura rugosa de las superficies estableciendo contacto molecular. (b,c) Sistema NASAH donde la cantidad de agua aumenta de (b) a (c) debido a un aumento en la humedad relativa, RH, o en el tiempo de contacto,  $t_{\text{cont}}$ . En una situación cinética  $t_{\text{cont}}$  es proporcional a la lentitud,  $1/v$ .  $R \equiv R_{\text{tip}}$  indica el radio de la aspereza, la cual es de tamaño nanométrico y puede representar una punta de un SPM. El radio de Kelvin,  $r_K$ , indica el tamaño del puente de agua en equilibrio termodinámico dado por la ecuación 1.19 (Fig. 1.21b).

**Adsorción/Desorción de agua: fenómenos lentos e inhomogéneos** Al hablar de adsorción nos referimos al fenómeno donde moléculas de agua que están en el ambiente presentan una interacción atractiva con moléculas de una superficie, de manera tal que permanecen en la superficie durante un tiempo suficientemente largo, fijado por ejemplo por la temperatura. A continuación mencionamos características del agua adsorbida en una superficie libre, i.e. fuera de contacto, en condiciones ambientales normales de presión y temperatura:

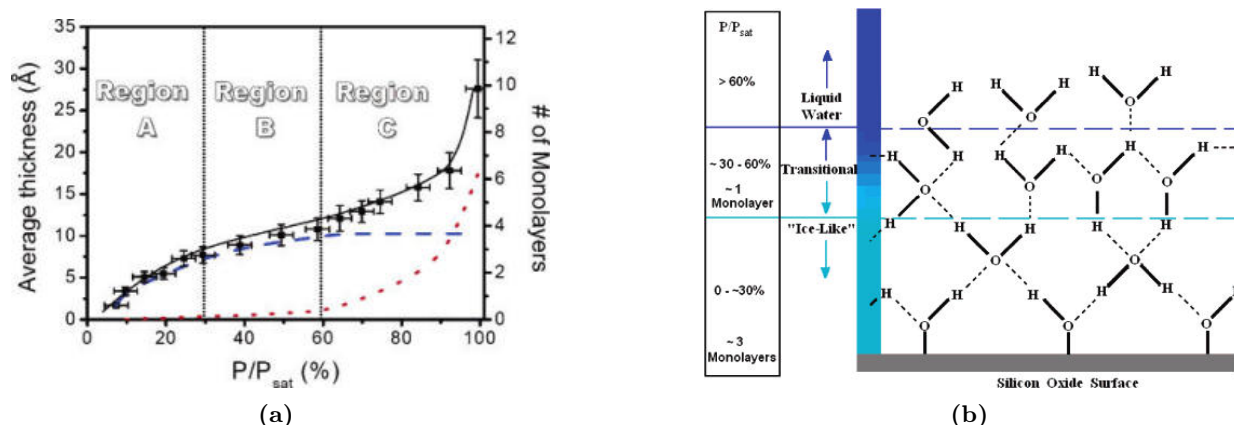
- La cantidad de agua adsorbida en las superficies (por unidad de área) depende principalmente de: (i) el grado de afinidad química al agua de las mismas (e.g. medido mediante el ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie); (ii) la cantidad de agua presente en el ambiente (e.g. medido mediante la humedad relativa, RH); y (iii) de la cantidad de contaminantes presentes.
- La adsorción de agua es un proceso inhomogéneo a RH baja, i.e. primero se forman islas sólidas que aumentan su movilidad al aumentar RH (Xu *et al.*, 1998b). A mayor RH se forman películas delgadas de pocas capas moleculares (Opitz *et al.*, 2002, 2007) sobre las cuales se puede formar islas nuevamente (Gil *et al.*, 2000; Santos & Verdaguer, 2016).
- La contaminación existente en el ambiente, e.g. moléculas de carbono u otras moléculas que también se adsorben a la superficie estudiada, favorece la formación de gotas y de estructuras dendríticas en vez de islas cerradas (Xu *et al.*, 1998b).<sup>37</sup>
- La desorción de moléculas de agua de las superficies es un proceso muy lento, incluso al trabajar en condiciones de vacío o de atmósfera controlada (e.g. nitrógeno).<sup>38</sup> Para eliminar completamente los efectos del agua se debe trabajar en condiciones de ultra alto vacío, e.g.  $\approx 10^{-10}$  torr Chen *et al.* (2006); Opitz *et al.* (2003).

**Islas sólidas y films líquidos de agua en óxidos** Salmeron y colaboradores han estudiado la adsorción de agua en varios óxidos: mica,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Salmeron *et al.*, 2009, y refs. allí citadas). Concluyen que el grado de mojado de las superficies depende fuertemente de su capacidad para formar enlaces hidrógenos abiertos, ya sea a partir de grupos hidroxilos (-OH) o agua molecular (en el caso de mica). Aquellas superficies que presentan una barrera de energía baja para formar -OH son más PHFil ya que los enlaces  $\text{H}_2\text{O}$ -OH mediante los hidrógenos presentan una interacción mas fuerte que los enlaces entre dos moléculas de agua. Los resultados presentados por Salmeron *et al.* (2009) para un sustrato de  $\text{TiO}_2$  también son válidos para  $\text{SiO}_x$  estudiado en este trabajo. Colocan la muestra en equilibrio termodinámico con vapor de agua y observan su espectro de foto-electrones de rayos X (XPS). Allí se puede distinguir entre los oxígenos que se encuentran en el sustrato, los que forman los hidroxilos, los que están en el agua adsorbida y aquellos en el agua gaseosa. De forma equivalente, Asay & Kim (2005) estudian la isoterma de adsorción del  $\text{SiO}_x$  mediante espectroscopía infraroja. Al aumentar RH observan primero un crecimiento de agua sólida hasta cuatro monocapas y luego un crecimiento de películas de agua líquida (Figs. 1.20b y 1.20a). En concordancia, utilizando XPS y otros métodos experimentales, Verdaguer *et al.* (2007) encuentran que en  $\text{SiO}_x$ , por encima de  $0^\circ\text{C}$ ,

<sup>37</sup>Song *et al.* (2014) también han observado la formación de estructuras dendríticas, a veces denominadas tipo fractal. Esto lo logran favoreciendo la desorción de moléculas de agua (aumentando la temperatura) que inicialmente formaban una bicapa sólida en estructura de sandwich entre un sustrato parcialmente hidrofílico (PHFil) y una lámina de grafeno (parcialmente hidrofóbico (PHFob)). Esto es en contraste con la formación de islas simplemente conexas al utilizar una lámina de  $\text{MoS}_2$  (PHFil).

<sup>38</sup>e.g. Ando (2005) muestra efectos compatibles con la existencia de capilares incluso en ambientes de nitrógeno seco ( $\text{RH} \sim 0\%$ ) y alto vacío ( $10^{-5}\text{Pa}$ ). Más específicamente, observa una dependencia lineal de la adhesión con la curvatura de la protuberancia independiente de RH como predice la teoría de condensación capilar (presentada a continuación). En las experiencias realizadas por Li *et al.* (2011) también muestran que el agua actúa incluso en ambiente de nitrógeno. Por el contrario, Greiner *et al.* (2012) muestra que hay diferencias significativas al trabajar con nitrógeno en vez de a humedad ambiente.





**Figura 1.20:** (Asay & Kim, 2005) (a) Isoterma de adsorción para  $\text{SiO}_2$  donde distinguen a las moléculas adsorbidas en estructura sólida (línea de rayas) y líquida (línea punteada), de manera que marcan tres regiones dependiendo de cual es la estructura en etapa de crecimiento: (A) sólida, (B) transición, (C) líquida; las cuales se esquematizan en (b).

alrededor de cuatro capas de agua es suficiente para que las moléculas se comporten como líquidas. Más aún, al igual que Hu *et al.* (1995b) en mica, encuentran que el film sólido que se forma a RH bajas se orienta de manera preferencial con el sustrato. Salmeron y colaboradores también estudiaron la formación de películas de agua en óxidos (Hu *et al.*, 1995a; Xu *et al.*, 1998b; Miranda *et al.*, 1998; Bluhm & Salmeron, 1999). Utilizaron el SPM para medir fuerzas de polarización dieléctrica en superficies aislantes regulando la humedad. Con una punta cargada moviéndose a baja frecuencia, inducen el movimiento de iones en la superficie que se mueven principalmente a lo largo del agua adsorbida. Muestran experiencias en mica donde el agua del ambiente se adsorbe formando islas sólidas (0,37nm de alto) que al aumentar RH se juntan y forman una monocapa. Luego continúa el crecimiento de islas sólidas por encima de la primer monocapa hasta formar una bicapa.<sup>39</sup> Finalmente, citamos a Jinesh & Frenken (2006, 2008); Rhee *et al.* (2016) que muestran experiencias en nanocontactos consistentes con la existencia de agua en fase sólida. En la sección 3.2 utilizamos estos conceptos para interpretar las mediciones de fricción de un nanocontacto de sílice. Nos interesa que para humedad relativa menor al 60 % el sílice presenta menos de cuatro monocapas de agua y consecuentemente el agua adsorbida se encuentra en forma de islas sólidas. En síntesis, se puede almacenar agua en un sustrato parcialmente hidrofílico ya sea formando islas sólidas o algunas monocapas en caso de que la humedad sea suficientemente alta. Luego este agua se puede ir a otra superficie en contacto con mayor afinidad química al agua (e.g. la punta de un SPM).

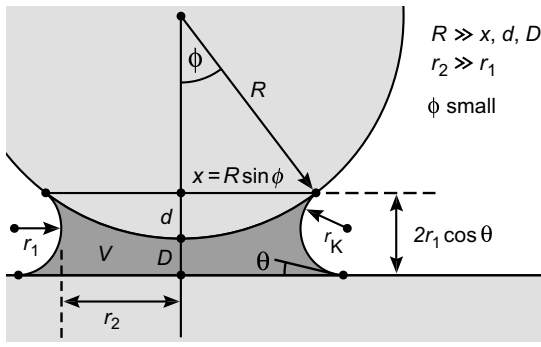
**Condensación capilar: transición de fase instantánea** El fenómeno de condensación se refiere a la transición de fase de un vapor a líquido. Dado un sistema en estado gaseoso, se puede inducir su condensación al disminuir su temperatura, aumentar su presión o confinar una parte del mismo. Este último caso se conoce como condensación capilar y hace referencia al hecho de que al disminuir suficientemente el tamaño del sistema (manteniendo constante la presión) la temperatura y presión a la cual un gas condensa es diferente a la del sistema macroscópico. Más específicamente, a una dada temperatura, se pueden formar meniscos en cavidades o capilares suficientemente pequeños, a presiones de vapor,  $p_{vap}$ , menores a la presión de saturación,  $p_{sat}$ . En el caso del agua esto implica que puede condensar a una RH menor al 100 %. Incluso, existe la posibilidad de que se forme un ‘cuello’, ‘puente’ antes de que las superficies hagan contacto<sup>40</sup> (Fig. 1.22). A continuación presentamos ecuaciones utilizadas para describir este fenómeno (Ecs. 1.18,1.19), a partir de las cuales se puede cuantificar las dimensiones que deben tener las cavidades para que condensen a una dada  $p_{vap}$ ; e.g. indican que a temperatura ambiente en cavidades de altura típica  $h_{men} \lesssim 1\text{nm}$  y ancho típico  $\ell_{men} \gtrsim 10\text{nm}$  el agua condensa a RH  $\gtrsim 35\%$ :

■ **Ecuación de Young-Laplace** Lo usual es considerar un menisco cóncavo (gota convexa) como esquematizado en las figuras 1.21b y 1.21a. La condición de estabilidad viene dada por la ecuación de Young-Laplace la cual relaciona la diferencia de presión  $\Delta P$  (presión de Laplace) entre el interior y exterior del menisco con sus curvaturas meridional y azimutal ( $r_1 < 0$  y  $r_2 > 0$ , respectivamente) y la tensión superficial del líquido,  $\gamma_{LV}$ :

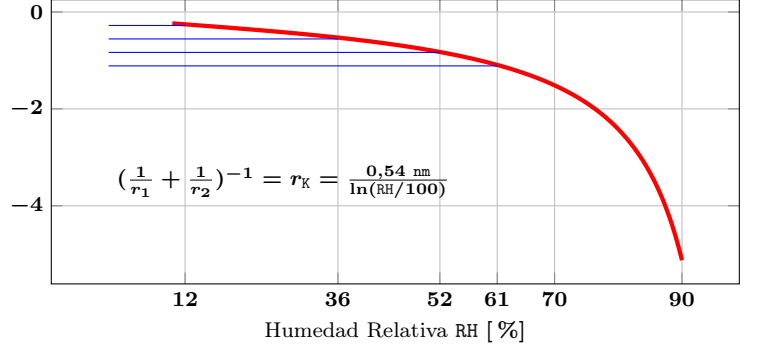
$$\Delta P = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{r_K} \right) \simeq \gamma_{LV} \left( \frac{1}{r_1} \right) \quad \text{si } |r_2| \gg |r_1| \quad (1.18)$$

<sup>39</sup>Este proceso también es caracterizado por Song *et al.* (2014) al variar la temperatura de un SPM en un sustrato de mica con agua adsorbida a RH = 35 % y tapado por mono/bi-capas de grafeno o  $\text{MoS}_2$ . Al confinar el agua en esta configuración tipo sandwich se puede estudiar el agua evitando su evaporación.

<sup>40</sup>Se ha observado que si se aplica una diferencia de voltaje suficientemente grande entre la punta de un SPM y un sustrato a una dada RH, se forma un menisco de agua entre ambos, incluso si no están en contacto (García *et al.*, 1999); e.g. Opitz *et al.* (2007) considera estos efectos al utilizar una punta de STM para medir el espesor de películas de agua por efecto túnel.



(a) RH alta. Puente de agua macroscópico



(b) Temperatura ambiente

**Figura 1.21:** (a) Esquema de un puente de agua cóncavo extraído de [Israelachvili \(2011\)](#). (b) Dependencia del radio de Kelvin  $r_K$  con la humedad (Ec. 1.19 para meniscos de agua a temperatura ambiente).  $2r_K$  da una idea de la altura de los puentes de agua que se forman en equilibrio a una dada RH. A  $RH \simeq 10\%$ ,  $r_K$  toma el valor del tamaño de las moléculas del agua ( $\sim 0,278\text{nm}$ ) por lo que su aplicación es cuestionada bajas humedades. Por otro lado, esta ecuación no describe bien los meniscos de radio  $R \gtrsim 10\text{nm}$  observados a RH intermedias como los presentados en la figura 1.22.

Esta ecuación se suele escribir en términos del radio de Kelvin:  $r_K^{-1} := r_1^{-1} + r_2^{-1}$ . Notar que el alto y ancho del puente de agua pueden aproximarse por:  $h_{\text{men}} \approx 2|r_1|$  y  $\ell_{\text{men}} \approx 2|r_2|$ , respectivamente (Fig. 1.21a). Es muy común la situación en que  $|r_2| \gg |r_1|$  de manera que  $r_K$  corresponde a  $r_1$ . Esto se debe a que las protuberancias estudiadas, representativas del aspecto rugoso de las superficies, presentan una curvatura  $R$  mayor a  $|r_1|$ .

- **Ecuación de Kelvin** Por otro lado, en equilibrio,  $\Delta P$  puede ser controlado por la presión de vapor,  $p_{\text{vap}}$ , respecto a su presión de saturación en una superficie plana,  $p_{\text{sat}}$ , y la temperatura del ambiente,  $T$ :  $\Delta P = k_b T \ln(p_{\text{vap}}/p_{\text{sat}})/\Omega_{\text{mol}}$ , donde  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $\Omega_{\text{mol}}$  el volumen molecular del líquido. De esta manera se obtiene la ecuación de Kelvin que indica como varía  $r_K$  con la presión de vapor relativa a la de saturación:

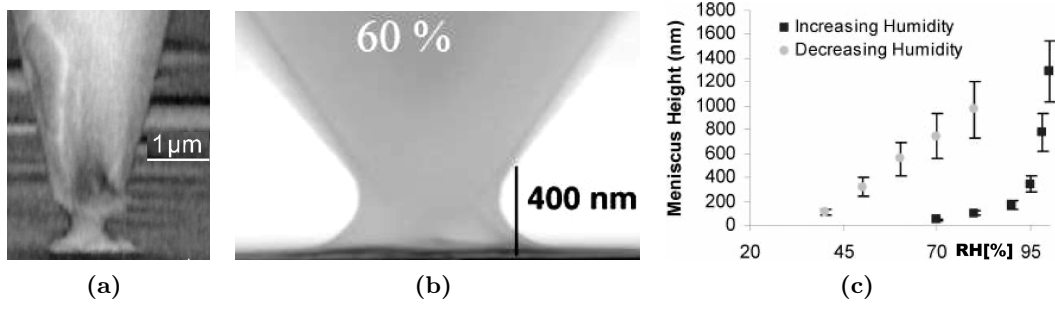
$$r_K = \frac{\ell_K}{\ln(p_{\text{vap}}/p_{\text{sat}})}, \quad \text{con } \ell_K := \frac{\gamma_{LV}\Omega_{\text{mol}}}{k_b T}. \quad (1.19)$$

En este marco,  $r_K$  no está determinado por los sólidos en contacto sino por el ambiente en el que se encuentran. Para el agua a temperatura ambiente  $\ell_K$  toma el valor aproximado de  $0,54\text{nm}$ . Esta constante determina el orden de magnitud del tamaño de los meniscos que se van a formar por condensación, que como se observa en la figura 1.21b, es de unos pocos nanómetros. Esta ecuación ha sido utilizada por ejemplo por [Chen et al. \(2006\)](#) para afirmar que en situaciones donde la rugosidad de las superficies en contacto es menor que el radio de Kelvin no existen condensados en el contacto. Sin embargo, en la sección 3.2 analizaremos este caso para concluir lo contrario.

La descripción clásica trata a los condensados como líquidos que forman meniscos que contribuyen a la adhesión con una dependencia leve de la humedad. Para obtener descripciones más realistas se ha considerado el efecto de una capa de agua sólida adsorbida en las superficies de un contacto simple ([Asay & Kim, 2006](#)) o la existencia de múltiples zonas de contacto ([Butt & Kappl, 2009](#)).

**Puentes de agua en escala nanométrica** Si bien la condensación y condensación capilar suelen ser pensadas como una transición de fase regulada por la presión o temperatura, tal como lo describe la ecuación de Kelvin (Ec. 1.19), hay que tener en cuenta que en escalas del orden del nanómetro es fundamental considerar que la condensación de capilares de agua está originada en la adsorción de moléculas de agua a las superficies que forman la cavidad que contiene el condensado. Por ejemplo, según la ecuación 1.19 (Fig. 1.21b), a temperatura ambiente, para  $RH \lesssim 10\%$  deberíamos hablar de adsorción individual de moléculas de agua ya que el radio de Kelvin es menor a la longitud característica de las moléculas de agua ( $r_K < 0,278\text{nm}$ ). Para valores de RH entre 10 y 60 % se condensan meniscos cuya altura no supera el alto de unas 10 moléculas de agua, lo cual también indica el reducido volumen que tienen los meniscos y cuestiona la aplicabilidad de este modelo que trata al capilar como un fluido continuo. Sin embargo, estudios donde no consideran a las moléculas como unidades finitas sino que consideran su aspecto ondulatorio, e.g. interacciones de largo alcance, muestran que los resultados son cualitativamente equivalentes a la situación macroscópica modificados por un factor de escala ([Restagno et al., 2002](#)). La descripción usual de los puentes de agua originados por condensación considera que el grado de afinidad química al agua de las superficies (Sec. 1.2.2) afecta a su forma (descrita por el ángulo de mojado,  $\theta_{\text{wet}}$ ) y no a su tamaño (descrito por  $r_K$ ), Fig. 1.21a. Aquí queremos enfatizar que cuando  $r_K$  es del orden o menor al alto de la capa de agua adsorbida en las superficies, el puente de agua presenta contribuciones debido a la condensación y también a la adsorción de los vapores. Es como si





**Figura 1.22:** (a-b) Imágenes sacadas en un SEM de puntas utilizadas en SPM en ambientes de humedad controlada a  $\sim 5^\circ\text{C}$ . (a) Visualización de un menisco de agua entre una punta de tungsteno y un sustrato PHFil separados una distancia de  $600\text{nm}$  (Schenk *et al.*, 1998). (b) Punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $R \sim 20\text{nm}$  en un sustrato de silicio (Weeks *et al.*, 2005). (c) Para la punta en (b) se grafica la dependencia de la altura del menisco en función de la humedad relativa (RH).

la humedad local aumenta con el espesor de la capa de agua adsorbida.<sup>41</sup> El proceso de adsorción del agua sí depende de la afinidad química al agua de las superficies. En sustratos hidrofílicos es un proceso heterogéneo en el cual al aumentar RH se forman islas o aglomerados sólidos que percolan. Este proceso se repite unas pocas veces hasta que la capa de agua adsorbida se comporta como un líquido. Esto se observa en los experimentos realizados por Riedo *et al.* (2002), donde sustratos hidrofóbicos no presentan los efectos cinéticos originados en la formación de puentes de agua observados en sustratos hidrofílicos (de rugosidad  $w_h \gtrsim 2\text{nm}$ ). En general, se puede considerar que la afinidad química al agua es relevante a humedades bajas (Rhee *et al.*, 2016; Piner & Mirkin, 1997), i.e. a humedades suficientemente altas se espera obtener resultados que dependen levemente de la hidrofiliidad de las superficies en contacto, mientras que a humedades menores que alguna humedad crítica se espera encontrar resultados muy diferentes (Chang *et al.*, 2017) (Sec. 3.2.1). En base a estas consideraciones, proponemos una dependencia genérica de las fuerzas de contacto con la humedad similar a la que muestra He *et al.* (2001) para la adhesión y presentamos en la figura 1.23. En este sentido, y tal como concluimos al analizar distintos casos de sistemas NASAH, remarcamos la importancia de realizar mediciones disminuyendo la presión de vapor en varios órdenes de magnitud.

**Tamaño del menisco** Al aumentar RH o al disminuir  $T$ , el menisco aumenta su tamaño (Fig. 1.22c) y a temperaturas mayores a la temperatura de evaporación del condensado el menisco desaparece.<sup>42</sup> Su visualización mediante un microscopio electrónico de transmisión se ha logrado bajando la temperatura,  $T \approx 5^\circ\text{C}$ , de manera de aumentar sus dimensiones (Fig. 1.22). En el caso de meniscos cóncavos con simetría de rotación polar,  $r_k^{-1} \equiv r_1^{-1} + r_2^{-1} \propto T \ln(\text{RH}/100)$ . A temperatura ambiente, se obtiene que  $r_k \in (0,25; 1,5)\text{nm}$  si  $\text{RH} \in (12; 70)\%$  (Fig. 1.21b), lo que indica que a menos que se esté en un ambiente cercano al de saturación ( $\text{RH} \rightarrow 100\%$ ), la altura del puente de agua es de unos pocos nanómetros ( $h_{\text{men}} \approx 2r_1$ ).

**Condensados micro vs. macro** En este marco podemos distinguir dos situaciones en relación a la formación de puentes de agua alrededor de una nanoaspereza: (i) la formación de un puente de agua global, macroscópico (i.e. del tamaño de la banda TR) y (ii) la formación de múltiples puentes de agua ‘locales’, microscópicos. El caso (i) corresponde a considerar los aspectos geométricos de la aspereza en contacto, por lo que el menisco es hueco y se cumple que  $L \approx 2r_2 \gg r_1 = r_k \approx 1\text{nm}$ ; (e.g. Noel *et al.*, 2012). En el caso (ii) la formación de puentes de agua se da en cavidades originadas por la rugosidad por lo que se cumple que  $L \gg w_h \sim r_k \sim r_2 \sim r_1$ ; (e.g. Riedo *et al.*, 2002). Esta distinción entre puentes de agua micro y macro hace considerar por separado los efectos del agua en las experiencias donde  $w_h < r_k$  y donde  $w_h > r_k$ . Si la aspereza o el sustrato presentan una rugosidad del orden de  $\ell_k (\gtrsim 0,5\text{nm})$  a temperatura ambiente, a humedades bajas, el agua del ambiente podrá condensar en las cavidades que se forman. Para la formación de puentes de agua que cubran toda la aspereza nano/micro-métrica (e.g. Figs. 1.22b y 1.21a, i.e. menisco global) se necesita un ambiente de humedades altas o que la aspereza o el sustrato sean parcialmente hidrofílicos de manera que el agua adsorbida también contribuya a alcanzar un volumen de agua suficiente para cubrir toda la aspereza.

**Fuerza de un menisco líquido** El menisco formado entre una protuberancia de radio  $R$  y una superficie plana (Fig. 1.21a) presenta simetría de revolución y ejerce una fuerza atractiva  $F_{\text{men}}$  determinada por un término de tensión superficial proporcional a la longitud de la línea de contacto ( $\sim 2\pi x$ ) y otro originado por la presión de Laplace

<sup>41</sup>Esta idea explica los resultados observados por Opitz *et al.* (2005).

<sup>42</sup>Lo más usual es regular la temperatura del sustrato (e.g. Ando, 2005), aunque controlando la temperatura de la punta se logra medir los tiempos de respuesta con mayor precisión (e.g. Greiner *et al.*, 2012, 2010).

proporcional al área proyectada sobre la superficie ( $\sim \pi x^2$ ):

$$F_{\text{men}} = 2\pi\gamma x + \pi x^2 \Delta P, \quad (1.20)$$

donde consideramos que  $x$  es el radio que caracteriza la línea de mojado sobre la protuberancia y se puede escribir en términos del ángulo de llenado  $\phi$ ,  $x = R \sin \phi$  (Israelachvili, 2011) o el radio azimutal  $r_2$ ,  $x = r_2$  (Butt & Kappl, 2009).<sup>43</sup> Lo usual es considerar un menisco formado exclusivamente por condensación capilar, i.e.  $F_{\text{men}} \equiv F_{\text{cond}}$ . De esta manera se utilizan las ecuaciones de Young-Laplace y de Kelvin (Ecs. 1.18;1.19), obteniendo una expresión para  $F_{\text{cond}}$ :

$$F_{\text{cond}} = 2\pi\gamma r_2 + \pi r_2^2 \gamma_{\text{LV}} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \approx \pi r_2^2 \gamma_{\text{LV}} \frac{1}{r_1} \approx -4\pi R \gamma \cos \theta_{\text{wet}} \frac{(1 + \cos \phi)^2}{4 \cos \phi}. \quad (1.21)$$

Además, se suele despreciar el primer término de la ecuación y se toma el límite de  $r_2 \gg r_1$  de manera que se obtiene que  $F_{\text{cond}}$  no depende de  $r_k$  (y consecuentemente de RH), donde  $\theta_{\text{wet}}$  es el ángulo de mojado que depende de la afinidad química entre el condensado y el sustrato, Fig. 1.21a. Esta ecuación describe bien la interacción de protuberancias con  $R \gtrsim 100\text{nm}$  (e.g. Ando, 2005, donde la adhesión crece linealmente con  $R$  independientemente de RH a  $\text{RH} < 14\%$ ) aunque falla a radios menores (e.g. Xu *et al.*, 1998b), ya que en dichos casos, no se cumple la condición  $R \gg r_2 \gg r_1$  (Cheng & Robbins, 2014). En base a lo expuesto, concluimos que la formación de meniscos en nanocontactos hidrofílicos no es un proceso exclusivamente de condensación sino que también de adsorción. i.e. los puentes de agua que vinculan las dos superficies están formados por las moléculas de agua en la fase gaseosa que condensan y además por las moléculas de agua adsorbidas en las superficies.

**Adhesión vs. cantidad de agua** Observamos en la literatura diversas consideraciones al estudiar la fuerza de adhesión de puntas con curvatura nanométrica en función de la humedad. Por ejemplo, Sedin & Rowlen (2000) muestran la existencia de una dependencia de la adhesión con la especificidad química del contacto que no suele ser tomada en cuenta. Asay & Kim (2006) consideran los efectos de la adsorción además de los términos usuales en la adhesión debido a la condensación capilar. Butt y colaboradores (Butt & Kappl, 2009; Farshchi-Tabrizia *et al.*, 2008; Butt *et al.*, 2006) han trabajado sobre la influencia de la geometría de la punta en las fuerzas capilares. Entre la diversidad de resultados se pueden identificar tres regiones (Fig. 1.23): (I) a bajas humedades  $N_{\text{adh}}$  es prácticamente constante; (II) a humedades intermedias  $N_{\text{adh}}$  aumenta con RH y (III) a humedades altas  $N_{\text{adh}}$  disminuye con RH. Los valores de RH en los cuales se cambia de un régimen a otro los denotamos  $\text{RH}_1$  y  $\text{RH}_2$  (orden creciente). Dependen de los detalles de cada sistema en particular, e.g. tamaño característico del contacto, tiempo de contacto o grado de afinidad química al agua de los materiales. Xu *et al.* (1998a) realizaron mediciones en NaCl con una punta PHFob de Pt ( $R_{\text{tip}} \sim 50\text{nm}$ ) y observaron un salto entre (I) y (II) a  $\text{RH}_1 \gtrsim 45\%$ . Proponen que es compatible con la formación de una monocapa de agua a dicho valor de humedad. Hu *et al.* (1995a) realizaron mediciones en mica con una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $R_{\text{tip}} \gtrsim 10\text{nm}$ ) y también observaron un salto entre (I) y (II) con  $35\% < \text{RH}_1 < 45\%$ . En el mismo sistema con  $R_{\text{tip}} \sim 20\text{nm}$ , Xu *et al.* (1998b) observaron  $\text{RH}_1$  entre 20 y 30 %. (Israelachvili, 2011, p. 460) explica este comportamiento típico analizando la adhesión de una partícula de radio  $R_{\text{tip}}$ :

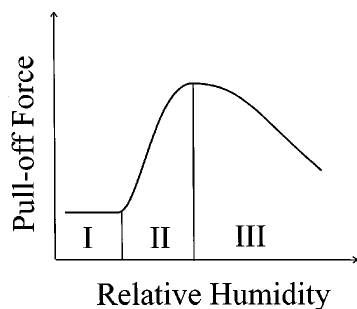
- (I) debido a la rugosidad de la partícula la adhesión es baja e incluso al agregar un poco de humedad su efecto es el de concentrarse alrededor de asperezas más pequeñas sin alterar el valor de la adhesión.
- (II) cuando  $r_k$  excede el tamaño de las asperezas pero es menor que  $R_{\text{tip}}$ , entonces la fuerza de adhesión es la de un capilar global alrededor de la partícula:  $F_{\text{cond}} = 4\pi R_{\text{tip}} \gamma_L \cos \theta$ , i.e. hay un salto abrupto entre I y II.
- (III) cuando  $r_k$  supera  $R_{\text{tip}}$  entonces la adhesión baja ya que desaparece  $F_{\text{cond}}$  porque la partícula se encuentra inmersa en agua.

Este planteo nos presenta ciertas dudas. En el régimen (III), según la ecuación para el radio de Kelvin (Ec. 1.19 y Fig. 1.21b) partículas con  $R > 5\text{nm}$  quedarían inmersas sólo a  $\text{RH} > 90\%$ . Por otro lado Xu *et al.* (1998b) lo explican de la siguiente manera:

- (I) la adhesión se debe a fuerzas de corto alcance.
- (II) las fuerzas capilares se vuelven relevantes debido a la formación de una capa de agua.
- (III) consideran que para una punta aguda de forma piramidal, los radios de curvatura que caracterizan al menisco ( $r_1$  y  $r_2$  en la figura 1.21a) se vuelven comparables a humedades altas, disminuyendo  $F_{\text{cond}}$ .

Por otro lado, Hu *et al.* (1995a) explica el régimen (III) diciendo que es posible que al aumentar el radio de Kelvin del menisco  $r_k$  con la humedad, esto produce una disminución en la presión de Laplace y consecuentemente una disminución en la adhesión. Finalmente, notamos que el valor de  $\text{RH}_1$  aumente con  $R$  ya que en una punta más grande se necesita una mayor cantidad de agua para la formación de un menisco de altura fija (determinada por  $r_k$ ).

<sup>43</sup>Notar que existe la sutileza de que la línea de contacto en la parte superior del menisco es de longitud diferente a la línea de contacto en sustrato.



**Figura 1.23:** (He *et al.*, 2001) Esquema genérico de la dependencia de la fuerza de adhesión en función de la humedad mostrando tres regímenes usualmente observados (I,II,III). De hecho, tal como concluyen Xiao & Qian (2000), consideramos que el régimen I no corresponde a la adhesión dispersiva sin efectos de la humedad,  $F_0$ , como suele ser considerado. Proponemos que al disminuir  $p_{\text{vap}}$  en el régimen I, existe otro escalon antes de llegar a  $F_0$ . Proponemos la existencia de cuatro regímenes característicos:  $\mathbb{D}_a$ ,  $\mathbb{D}_b \equiv \text{I}$ ,  $\mathbb{D}_c$  y  $\mathbb{D}_d \equiv \text{III}$ , con dos transiciones marcadas,  $\mathbb{D}_a^b$  y  $\mathbb{D}_c^d \equiv \text{II}$ . A partir de las mediciones de Sedin & Rowlen (2000) consideramos que el máximo puede ser más extenso. Esa región la llamamos  $\mathbb{D}_c$ . Al analizar los resultados de nanocontactos consideramos que el rozamiento también presenta una dependencia equivalente con  $p_{\text{vap}}$ .

Dicho de otra manera, un dado valor de RH fija un valor de  $r_k$  (Ec. 1.19), que va a determinar la altura del menisco que se forma. Para un menisco de altura fija del orden de  $2r_k$  necesito un mayor volumen de agua en una punta con mayor radio.

**Rozamiento vs. cantidad de agua** La fuerza de rozamiento en nanocontactos presenta un comportamiento cualitativamente similar al que presenta la fuerza de adhesión al variar la humedad ambiente (Fig. 1.23). Zamora *et al.* (2004) presenta resultados en mica (hidrofílica) y carbonos hidrogenados (hidrofóbico), parecidos a los de (Sirghi, 2003) y Opitz *et al.* (2002) para el sílice (hidrofílico). En ambos casos se ve que en superficies hidrofílicas existe un máximo en la fuerza de rozamiento. En la sección 3.2.1 analizamos varios casos de estudio de sistemas NASAH que muestran la compleja dependencia del rozamiento con la cantidad de agua.

#### 1.2.4. Propiedades mecánicas: elasticidad, plasticidad, viscosidad, inercia y relajación

En esta sección presentamos algunas propiedades que caracterizan cómo es la respuesta mecánica de un cuerpo ante la aplicación de una carga externa. Lo más común es que las propiedades presentadas se consideren propiedades de volumen, i.e. propiedades referidas a uno de los materiales en contacto. Aquí remarcamos que las propiedades de volumen también caracterizan a la banda TR o en menor medida a contactos estrictamente bidimensionales. El hecho de que la banda TR presente un espesor mucho menor a la escala de longitud que caracteriza a su tamaño ( $h_{\text{TR}} \ll L$ ) y que posea una estructura interna diferente que el interior de los cuerpos en contacto resulta en que presenten propiedades mecánicas diferentes. Utilizando el concepto de banda TR, pretendemos establecer una analogía entre las mediciones de rozamiento y las de volumen.

En principio, consideramos la situación donde se aplican cargas externas utilizando otros cuerpos de características extremas (e.g. muy duros e inertes) de manera que las propiedades del instrumento no afecten a la medición y así se puede obtener información exclusiva del cuerpo de interés. Por otro lado, para simplificar el análisis y sin perder generalidad en las ideas que deseamos transmitir, nos referiremos a la aplicación de cargas uniaxiales y evaluación de la respuesta en el mismo eje, en contraste con un análisis completo que incluye una carga y respuesta tensorial en todas las direcciones posibles. Si bien el análisis realizado es válido para cualquier dirección, e.g. perpendicular o paralelo a un plano característico del cuerpo estudiado, aquí enfatizamos sobre la respuesta mecánica al aplicar cargas de corte.

Una primera distinción es respecto a la capacidad restitutiva de la deformación, analizada en un lazo de histéresis y relevante al estudiar los aspectos sólidos de un material ya que un fluido siempre presenta deformaciones disipativas, i.e. un fluido bajo tensión no vuelve a su estado inicial luego de anular la carga externa previamente aplicada. Por el contrario, un sólido está caracterizado por interacciones moleculares de mayor intensidad con la capacidad de recuperar el estado inicial. Luego comentamos sobre la respuesta viscosa, inercial o interna que puede presentar un material sometido a una carga externa, enfatizando que son respuestas que se caracterizan por su evolución temporal, en contraste con las respuestas elásticas o plásticas que son instantáneas. Como mostramos en la sección 2.1, desde el punto de vista de un sistema dinámico, dichas respuestas están asociadas con la escala de tiempo en la que cambia una coordenada espacial,  $\mathcal{T}_u$ , su velocidad,  $\mathcal{T}_v$ , o una coordenada de estado,  $\mathcal{T}_\theta$ , respectivamente.

#### Respuesta elástica: deformaciones restitutivas características de un sólido

Es común considerar que un material responde elásticamente ante una carga externa cuando se comporta como un resorte armónico donde la deformación es proporcional a la fuerza aplicada. Sin embargo, como detallamos más adelante, la validez de esta idea depende de la geometría del sistema. Una definición más precisa y general es que un material responde elásticamente ante una carga externa cuando al quitarle la carga, retorna a su estado inicial sin haber disipado energía ni cambiado de forma, i.e. la carga y descarga fue un proceso reversible. A continuación presentamos el concepto de módulo elástico y rigidez, dos parámetros que suelen ser utilizados para caracterizar el régimen elástico.

**Módulo elástico - Curva Tensión vs. Deformación** El módulo elástico es una propiedad intensiva que caracteriza la respuesta elástica de un dado material. Se define como la pendiente en el régimen lineal de la curva tensión-deformación de un material (e.g. en experiencias de corte,  $\tau$  vs.  $\gamma$ ). Típicamente, este tipo de curvas se obtienen al aplicar una carga externa uniaxial  $F_{cg}$  homogéneamente sobre un área fija  $A_{cg}$ .<sup>44</sup> El material responde deformándose una cantidad  $\delta u$  que representa una fracción  $\gamma := \delta u / h_{cg}$  de la longitud inicial característica  $h_{cg}$ . Si la carga es de compresión o extensión, el módulo elástico se llama módulo de Young  $Y$  y cuando la carga es tangencial se llama módulo de cizalladura  $G$ . Ambos están relacionados mediante el módulo de Poisson  $\nu$ :<sup>45</sup>  $Y = 2G(1 + \nu)$ .

**Rigidez - Curva Fuerza vs. Posición** Otra forma equivalente de caracterizar la elasticidad de un material es mediante su rigidez,  $k$ . A diferencia del módulo elástico, la rigidez es una propiedad extensiva, i.e. depende de las dimensiones del material estudiado. Al aplicar una pequeña fuerza externa  $\delta F_{cg}$  el material se deforma una pequeña cantidad  $\delta u$  de manera que se cumple  $\delta F_{cg} = k\delta u$ .

**Rigidez - Curvatura de un pozo de potencial** La rigidez también suele caracterizar la curvatura alrededor de un mínimo de un potencial efectivo,  $\mathcal{E}_{ef}$ , que describe el aumento de energía del sistema al alejarse de su posición de equilibrio,  $u_0$ :  $k_{ef} := \mathcal{E}_{ef}''(u_0)$ . Si el potencial es puramente armónico, i.e.  $\mathcal{E}_{ef} \leftarrow \mathcal{E}_k(u) = 0,5k(u - u_0)^2$  entonces  $k_{ef} \leftarrow k$ . Este caso puede corresponder al esquematizado en la figura 1.7. Si el potencial es periódico senoidal,  $\mathcal{E}_{ef} \leftarrow \mathcal{E}_{PT}(u) = -0,5\delta\mathcal{E} \cos(2\pi(u - u_0)/\ell_{PT})$  entonces  $k_{ef} := 0,5\delta\mathcal{E}(2\pi/\ell_{PT})^2$ . Este caso puede corresponder al modelo Prandtl-Tomlinson utilizado para describir la dinámica de un oscilador puntual sobre un sustrato rugoso.

**Sistemas compuestos** El análisis recién presentado es para situaciones donde el sistema de medición (tanto la carga como el sustrato) es suficientemente rígido como para no acoplarse con la respuesta elástica del material que se desea estudiar. En general se puede plantear la situación donde hay varios materiales involucrados y se mide una respuesta elástica efectiva. Dependiendo de la rigidez relativa es dónde se va a guardar la energía al forzar al sistema. Para esto se modela cada componente como un resorte y se acoplan en paralelo o en serie dependiendo de cómo interactúan.<sup>46</sup> El contacto entre una punta [tip] y un sustrato (como estudiamos en la sección 3.2) es modelado por dos resortes en serie, resultando en un rigidez y modulo elástico efectivo:

$$k_{ef} = \left( \frac{1}{k_{sus}} + \frac{1}{k_{tip}} \right)^{-1}; \quad Y_{ef} = \left( \frac{1 - \nu_{sus}^2}{Y_{sus}} + \frac{1 - \nu_{tip}^2}{Y_{tip}} \right)^{-1} \quad (1.22)$$

En estas fórmulas se ve que cuando alguna componente es muy rígida ( $k_i \rightarrow \infty$ ), no contribuye a la rigidez total, por lo que es muy común considerar situaciones en las que uno de los materiales es más duro que el otro. Dicho de otra forma, esta fórmula muestra que en sistemas acoplados en serie, la componente con menor rigidez domina la respuesta elástica. La diferencia entre la rigidez del volumen y la de los contactos es particularmente tenida en cuenta en experiencias de rozamiento en sistemas milimétricos modelo por Berthoud & Baumberger (1998) y en nanocontactos por Carpick *et al.* (1997); Lantz *et al.* (1997).

Al analizar superficies en rozamiento, una respuesta elástica de los contactos o de la banda TR implica que no hay deslizamiento neto sino solo un estiramiento de los mismos. Esta es la visión clásica de la fase estática en un ciclo RUF o de protocolos de arranque (Fig. 1.5a).

## Respuesta plástica: deformaciones disipativas a partir de un umbral de tensión

En las curvas de tensión-deformación o fuerza-posición, al aumentar la carga en una dada dirección, luego de la existencia de un régimen elástico, reversible, comienza un régimen plástico, irreversible, i.e. donde las deformaciones pasan a ser permanentes. La plasticidad no hace referencia a ninguna escala de tiempo en la deformación, i.e. es una respuesta instantánea, en contraste, e.g. con la viscosidad. Cuando a un evento plástico se le asocia una escala de tiempo, la respuesta mecánica se clasifica en dúctil o frágil. Su impronta característica es que en un lazo de histéresis, el sistema no retorna a su posición inicial. En cristales, la irreversibilidad puede estar asociada al deslizamiento o rotación de granos así como al movimiento de dislocaciones o difusión de vacancias.

<sup>44</sup>Si  $F_{cg}$  es un carga de corte entonces a la tensión lo denotamos  $\tau$  y utilizamos dos subíndices dependiendo de si corresponde a la tensión de la superficie o del volumen:  $\tau_{real} := F_{cg}/A_{real}$  y  $\tau_{cg} := F_{cg}/A_{cg}$  respectivamente. Equivalentemente, si  $F_{cg}$  es de compresión o tensión ( $F_{cg} \equiv N_{TR}$ ) definimos las tensiones normales de la superficie o del volumen:  $\sigma_{real} := N_{TR}/A_{real}$  y  $\sigma_{cg} := N_{TR}/A_{cg}$ .

<sup>45</sup>Dada una pequeña compresión  $\delta u$  en una dada dirección, el módulo de Poisson indica la expansión relativa en la dirección transversal:  $\nu = \delta u_{\perp} / \delta u$ . Típicamente toma un valor cercano a 0,3.

<sup>46</sup>La configuración experimental utilizada por Yang *et al.* (2008) es un ejemplo atípico e interesante de un sistema compuesto donde la rigidez efectiva es una combinación de otros resortes en serie y paralelo.



**Fenómeno de umbral** Desde un punto de vista energético, un evento plástico corresponde a que una parte del sistema se aparta lo suficiente de su posición de equilibrio inicial,  $\mathbf{u}_0^-$ , de manera que logra visitar otra región,  $\mathbf{u}_0^+$ , del potencial de interacción,  $\mathcal{E}(\mathbf{u})$ . Ese cambio de posición de equilibrio se da de forma abrupta, liberando una energía  $\mathcal{E}(\mathbf{u}_0^-) - \mathcal{E}(\mathbf{u}_0^+)$ . La tensión en la cual comienza la irreversibilidad se llama límite elástico o umbral plástico ('yield strength' en inglés), su valor en una compresión la denotamos  $\sigma^{\text{th}}$  y suele llamarse dureza. Cuando el umbral plástico depende de la temperatura ambiente,  $T$ , o de la tasa de aumento de la carga externa ( $\psi_{cg}$ , Ec. 2.3), i.e.  $\sigma^{\text{th}}(T, \psi_{cg})$ , refleja que la respuesta plástica esta acoplada a fenómenos temporales, e.g. efectos térmicos o efectos de inercia, que producen un flujo plástico. En los límites  $T \rightarrow 0$  y  $\psi_{cg} \rightarrow \infty$ , es posible anular los fenómenos temporales y analizar exclusivamente la respuesta plástica (asociada a la existencia de un umbral). En general, este no es el caso y se estudia una deformación irreversible del material dependiente del tiempo (llamada creep plástico). Cuando los efectos térmicos son relevantes se llama flujo térmico.

**Efectos térmicos** Barnes (1999) desafía el concepto de umbral plástico argumentando que los efectos térmicos están siempre presentes. Afirma que bajo tensiones menores que el supuesto umbral plástico deformaciones irreversibles se pueden observar con mediciones suficientemente precisas o largas, o aumentando la temperatura ambiente. En este marco, la irreversibilidad pasa a ser exclusivamente un tema de precisión experimental y el límite elástico no es una propiedad del material sino que es un concepto útil a nivel ingenieril el cual debe ser reportado junto a las condiciones de medición.

Al analizar superficies en rozamiento, la deformación plástica de un sólido bajo tensión corresponde al deslizamiento medio relativo entre dichas superficies, o equivalentemente a un desplazamiento de la banda TR o a un flujo de las estructuras de anclaje. En este marco, se puede establecer una equivalencia entre el umbral plástico y la umbral de fricción descrito en la sección 1.1.2.

### Respuesta viscosa: irreversibilidad y disipación característica de un líquido

Por un lado, nos interesa remarcar el aspecto disipativo de una respuesta viscosa originado en que cargas externas arbitrariamente chicas generan deslizamientos o deformaciones irreversibles. Esto distingue a un flujo viscoso de uno plástico, donde por el contrario existe un umbral a partir del cual comienza la deformación irreversible. Dicho de otra manera, en un flujo viscoso la tasa de deformación,  $\dot{\gamma}$ , (proporcional a la velocidad de la carga externa en un protocolo Forzado Elástico a Velocidad Constante) escala con la carga aplicada,  $\tau$ . La pendiente en el límite de cargas y velocidades pequeñas se denomina coeficiente de viscosidad:  $\eta := \frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}}|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$ . Los materiales en los que  $\eta$  no depende de  $\dot{\gamma}$  se denominan fluidos Newtonianos y se caracterizan por presentar interacciones más débiles y prácticamente sin estructura interna en comparación con los materiales donde  $\eta$  si depende de  $\dot{\gamma}$  (llamados fluidos no Newtonianos, referidos como sólidos blandos o líquidos estructurales dependiendo del contexto de estudio, aquí considerados un caso particular de los sistemas plásticos debilmente estructurados).

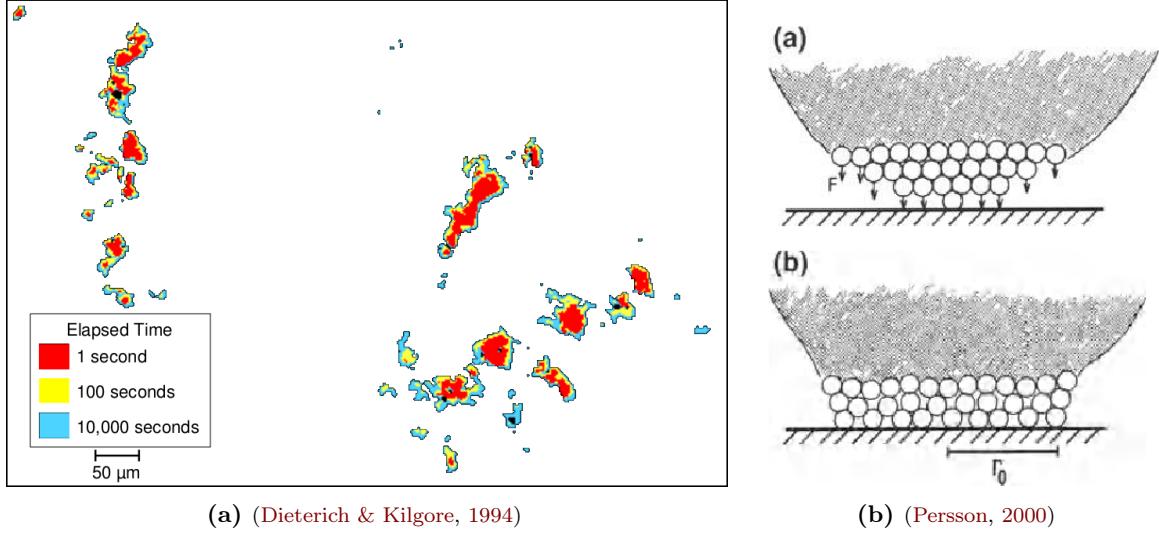
**Tiempo de respuesta** Al aplicar una carga externa, una respuesta viscosa tiene asociada una escala de tiempo,  $\mathcal{T}_{\text{visc}}$ , que no está fijada por la perturbación sino por la temperatura en la que se encuentra:  $\mathcal{T}_{\text{visc}} \sim \mathcal{G}_{\uparrow}(\eta)$  y  $\eta \sim \mathcal{G}_{\downarrow}(T)$ . Esto implica que un material es viscoso o no dependiendo de la temperatura del ambiente y de la escala de tiempo y precisión con la que se lo observe. Un ejemplo notable es el del experimento 'Pitch Drop'. Desde 1927 se observa una brea aparentemente sólida contenida en un embudo. Con un período fluctuante alrededor de una década, se observa la caída de una gota de dicho material, demostrando su comportamiento viscoso. En escalas temporales y espaciales normales, así como a temperatura ambiente, un comportamiento viscoelástico está generalmente asociado a polímeros, los cuales al ser tensionados presentan deformaciones que dependen del tiempo fácilmente observables.

**Disipación efectiva** En muchos modelos dinámicos, como los que consideraremos en el capítulo 2, se hace referencia a un término viscoso donde la fuerza sobre el oscilador es proporcional a su velocidad de deslizamiento y el coeficiente de proporcionalidad es la viscosidad, i.e.  $\mathbf{F} = \eta \mathbf{v}$ . De esta manera, al incluir un término no conservativo en la ecuación de evolución se caracteriza de manera efectiva la disipación en el sistema.

### Respuesta inercial: oscilaciones

Cuando se aplican fuerzas sobre un objeto,  $\vec{\mathbf{F}}_{cg}$ , éste evoluciona de acuerdo a la segunda ley de newton:  $\mathbf{M}\ddot{\mathbf{u}} = \sum \vec{\mathbf{F}}_{cg}$ . La constante que multiplica a la aceleración,  $\ddot{\mathbf{u}}$ , se denomina masa inercial y la denotamos  $\mathbf{M}$ . Cuanto mayor es su magnitud, mayor serán las fuerzas externas que se deben aplicar sobre el objeto para sacarlo de su estado estacionario ( $\ddot{\mathbf{u}} = 0$ ), i.e. la masa inercial es una medida de la resistencia que tiene el sistema a los cambios de su estado estacionario.





**Figura 1.24:** Ejemplos de flujo plástico en la dirección perpendicular al plano de contacto originado en las cargas de compresión y favorecido por la temperatura (por ende suele llamarse flujo térmico o simplemente creep). (a) Experimento de un sistema milimétrico modelo compuesto por superficies rugosas de vidrio soda-lime. Se observa que las regiones por donde se transmite la luz aumenta con el tiempo de contacto, manifestando un envejecimiento geométrico (imagen procesada por Landes (2016)). (b) Esquema de un sistema NAS que presenta reacomodamiento a nivel atómico. En las experiencias con SPM se suele considerar que estos reacomodamientos ocurren solo inicialmente dado que las cargas de compresión son débiles (Li *et al.*, 2011). Sin embargo, en la sección 3.2.3 concluimos que si el tiempo de contacto es suficientemente largo se puede observar un envejecimiento debido a una reestructuración superficial.

**Tiempo de respuesta** Otro enfoque es considerar que  $M$  determina la escala de tiempo,  $\mathcal{T}_M$ , en la cual se observan los cambios de velocidad en el sistema. Al aplicar una fuerza externa, cuanto menor sea la masa inercial, el sistema tiende a cambiar su velocidad de forma instantánea, i.e.  $\mathcal{T}_M \rightarrow 0$ .

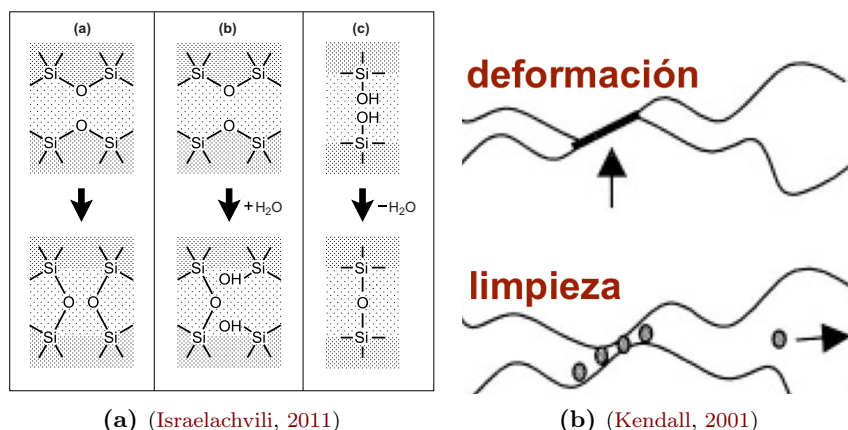
**Oscilaciones inerciales en un pozo de potencial** Si una partícula de masa  $M$  se encuentra alrededor del mínimo,  $u_0$ , de un potencial  $\mathcal{E}_{\text{ef}}(u)$  existirán oscilaciones debido a su inercia como solución de la ecuación homogénea que describe el equilibrio de fuerzas de un oscilador conservativo:  $M\ddot{u} + \mathcal{E}'_{\text{ef}}(u) = 0$ . Se debe cumplir que la energía inicial sea menor a un umbral  $\mathcal{E}_{\text{ef}}(u_0) + \delta\mathcal{E}$  para que la partícula permanezca en el pozo. De ser así, las oscilaciones tienen un período  $\mathcal{T}_M = 2\pi\sqrt{M/\mathcal{E}''_{\text{ef}}(u_0)}$  y frecuencia  $\nu_M := 1/\mathcal{T}_M$  que no dependen de la perturbación o energía inicial sino de la masa y rigidez del sistema (Dong *et al.*, 2014). Si el potencial es puramente armónico, i.e.  $\mathcal{E}_{\text{ef}}(u) := \mathcal{E}_k(u) = 0,5ku^2$ ,  $\nu_M := \nu_{Mk} \propto \sqrt{k/M}$ .  $\nu_{Mk}$  se llama frecuencia de resonancia mecánica dado que representa la respuesta a una fuerza elástica restitutiva de rigidez  $k$ , y que si es acoplada a una fuerza externa periódica en el tiempo con frecuencia  $\nu$ , la oscilación tiene su máxima amplitud cuando  $\nu = \nu_{Mk}$ . Si el potencial total es periódico armónico  $\mathcal{E}_{\text{ef}}(u) := \mathcal{E}_{\text{PT}}(u) = -0,5\delta\mathcal{E} \cos(2\pi u/\ell_{\text{PT}})$  la frecuencia característica es  $\nu_M := \nu_{\text{prd}} \propto \sqrt{\delta\mathcal{E}/M}/\ell_{\text{PT}}$ .

**Extensividad** La masa es una propiedad extensiva, i.e. depende del volumen del objeto,  $\Omega$ . Formalmente, se puede definir a partir de la densidad,  $\rho$ , que depende de cada punto en el espacio,  $\vec{u}$ :  $M := \int_{\Omega} \rho(\vec{u}) d\vec{u}$ . En sólidos homogéneos la densidad es constante de manera que se obtiene:  $M = \rho\Omega$ . A partir de esta simple relación entendemos que el tamaño o escala de un objeto (Sec. 1.2.2) va a determinar su respuesta inercial.

En los modelos y experimentos de rozamiento estudiados en este trabajo, a excepción de las experiencias en juntas de roca (Sec. 3.1), consideramos el límite de inercia despreciable frente a las fuerzas viscosas, llamado flujo de Stokes, flujo de creep o dinámica sobreamortiguada, i.e. situaciones en donde la escala de tiempo en la que cambia la velocidad es mucho menor que la escala de tiempo en la que cambia la coordenada ( $\mathcal{T}_v \ll \mathcal{T}_u$ , Sec. 2.1).

### Respuesta interna: relajación estructural y variable de estado

Al poner en contacto dos superficies, aunque no existan cargas externas, se observa una variedad de fenómenos temporales que manifiestan que el sistema inicial no está en su configuración de mínima energía, sino más bien en una configuración meta-estable o fuera del equilibrio. Aunque no haya un ingreso continuo de energía al sistema, éste se puede desestabilizar con el paso del tiempo, ya sea por interacciones internas o fuerzas estocásticas externas (efectos térmicos). Estos fenómenos temporales se llaman genéricamente fenómenos de relajación interna (Israelachvili, 2011,



**Figura 1.25:** Ejemplos de procesos de envejecimiento. (a) Formación de enlaces químicos entre dos superficies de sílice representativa de superficies oxidadas e hidroxiladas que reaccionan con el agua del ambiente. (b) Esquema del perfil de una zona de contacto. Si la compresión es suficientemente elevada puede deformarse plásticamente aumentando su área (Fig. 1.24). Si hay deslizamiento o vibraciones mecánicas puede darse la eliminación de contaminantes limpiando las zonas de contacto de manera de aumentar la adhesión.

cap. 9).<sup>47</sup> El caso más frecuente de relajación en sistemas en rozamiento le dicen envejecimiento (*'aging'*), sanación (*'healing'*) o fortalecimiento temporal. En estos casos, se refieren a que el anclaje aumenta con el tiempo de contacto i.e. el tiempo que transcurrió desde que las dos superficies se unieron bajo una normal efectiva.<sup>48</sup> Si bien la caracterización de los procesos de envejecimiento resulta más clara al considerar superficies en reposo, una hipótesis fundamental en el estudio de sistemas en contacto es que si existen efectos temporales en reposo, estos deben observarse como efectos cinéticos a baja velocidad al ser sometidos a una carga externa tangencial. En esos casos, el flujo térmico tangencial puede ser relevante como proceso de debilitamiento temporal que compite con los demás procesos de envejecimiento. Esto lo analizamos en los próximos capítulos.

Si el sistema presenta alguna estructura interna que incorpore grados de libertad a su dinámica, al aplicar una fuerza externa, el sistema puede presentar una dinámica interna con una escala de tiempos diferente a la del movimiento de su centro de masa; i.e. en vez de moverse rígidamente, su estructura puede cambiar en el tiempo. Dicho de otra forma, existe un reacomodamiento lento de las estructuras de anclaje a una configuración de menor energía, la cual puede ser caracterizada por una evolución temporal de una variable de estado  $\theta(t)$ , que representa de forma promediada el estado estructural del sistema, e.g. si es líquido o sólido, y cuantifica la resistencia al deslizamiento, e.g. medida en la fuerza umbral que resulta ante un protocolo de arranque. Algunos mecanismos que pueden aumentar  $\theta$ , son la formación de estructuras sólidas en sistemas lubricados (Carlson & Batista, 1996; Persson *et al.*, 2003); la formación de granos de roca (Carpenter *et al.*, 2016); o la interdifusión de cadenas poliméricas.<sup>49</sup> Otro ejemplo muy particular es la desorsión de contaminantes (Fig. 1.25b), ya que cuando esto sucede, además de aumentar la adhesión molecular, puede también activar los otros mecanismos de envejecimiento recién mencionados. La formación de enlaces químicos -también llamada cementación química Marone (1998a)- es de particular relevancia en nanocontactos, e.g. la formación de enlaces puente hidrógeno (Chen *et al.*, 2006) o enlaces covalentes (Li *et al.*, 2011; Tian *et al.*, 2017). En la figura 1.25a se esquematiza la formación de enlaces entre superficies de sílice puro y sílice hidroxilado. A continuación remarcamos dos aspectos de particular importancia al considerar el envejecimiento de sistemas en rozamiento: (i) las deformaciones visco-plásticas de asperezas micrométricas, e.g. Fig. 1.24a (por ser históricamente el primer mecanismo de envejecimiento estudiado) y (ii) el rol del agua en dichos procesos, e.g. Fig. 1.26a (por mostrarse presente en todos los sistemas que estén en condiciones ambientales normales).

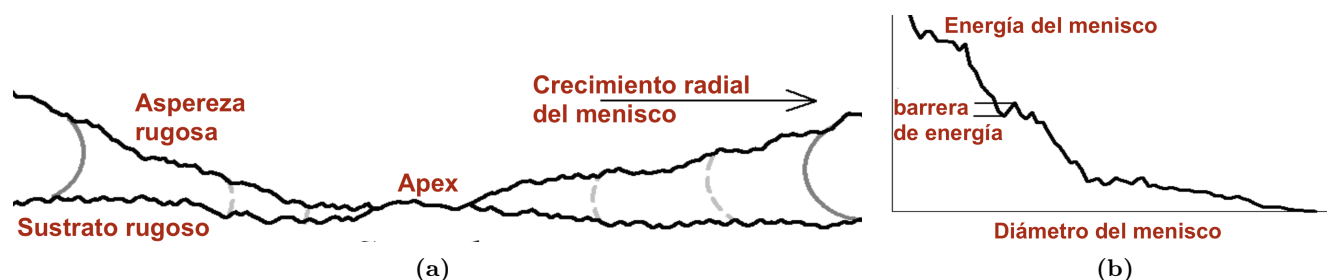
**Envejecimiento geométrico** La situación más estudiada es cuando esta relajación aumenta el anclaje debido a un aumento en su área topográfica, i.e. se considera que  $\theta$  aumenta exclusivamente debido a un acercamiento local entre las superficies, principalmente debido a deformaciones visco-plásticas (creep plástico). Estas deformaciones se observan cuando a un sólido se le aplica una carga (ya sea normal o de corte)<sup>50</sup> por debajo del límite elástico

<sup>47</sup> Se los puede caracterizar a través de la dependencia temporal de un observable que evoluciona hacia un estado de mayor equilibrio. Por ejemplo, puede evolucionar de manera exponencial como ocurre con la intensidad y el ensanchamiento de la señal medida en la resonancia magnética nuclear de materiales homogéneos; puede decaer como una exponencial estirada (funciones de Kohlrausch-Williams-Watts) como es el caso de las funciones de correlación en vidrios estructurales que relajan a su estado amorfo (Hodge, 1995) o la relajación estructural de nanocompuestos de gel (Nishida *et al.*, 2012); o puede relajar logarítmicamente, como es el caso del aumento del área de contacto real. En este último caso, nos referimos a que las superficies se acercan localmente, e.g. debido a deformaciones visco-plásticas (Renard *et al.*, 2012; Dieterich & Kilgore, 1994; Baumberger *et al.*, 1999; Rubinstein *et al.*, 2004; Ben-David *et al.*, 2010), difusión o reestructuración superficial, o soldadura en frío (Figs. 1.24 y 1.25b).

<sup>48</sup> Situaciones en las que el contacto se vuelve más débil a medida que el sistema relaja (debilitamiento temporal) son menos frecuentes; e.g. la adhesión negativa donde eventualmente las superficies se separan espontáneamente (Kendall, 2001, p.138). En la sección 3.2, al estudiar sistemas NASAH proponemos que la vibración azimutal de la punta del SPM debilita el nanocontacto.

<sup>49</sup> En (Persson, 2000, p. 19-Cap. 12) se puede encontrar un resumen de experiencias realizadas con el SFA utilizando cadenas poliméricas donde se analizan los efectos de su interdifusión en la dinámica friccional de superficies de mica.

<sup>50</sup> e.g. experimentos: (Dieterich, 1972; Dieterich & Kilgore, 1994; Berthoud *et al.*, 1999); modelos (Persson, 1995)(Persson, 2000, Cap. 11).



**Figura 1.26:** (Nasrallah, 2011; Noel *et al.*, 2012) Esquema del crecimiento radial de un puente de agua global en un sistema NASAH. La estructura física (rugosidad) o química (e.g. heterogeneidad en los grupos hidroxilos adsorbidos), genera que la formación del puente de agua no sea instantánea sino que haya pequeñas barreras de energía que deben ser superadas para que el puente de agua alcance el equilibrio termodinámico. Esta metaestabilidad hace que exista un efecto temporal en las fuerzas de contacto, e.g. reflejada en un debilitamiento cinético.

durante un tiempo suficientemente largo. Por más que la carga sea menor que el umbral plástico, estas deformaciones se caracterizan por ser irreversibles debido a la existencia de fuerzas estocásticas internas que permiten superar umbrales plásticos locales. Este fenómeno se conoce como creep o flujo térmico y su teoría es presentada en la sección 1.2.3. En materiales cristalinos, estos reacomodamientos tienen lugar mediante el movimiento de dislocaciones. En la figura 1.24b se esquematiza posibles reacomodamientos irreversibles de átomos ubicados en una aspereza cuyo área de contacto aumenta al estar sometida a una normal. Sin embargo, en sistemas NAS este efecto no se considera relevante debido a las bajas normales aplicadas ( $N_{cg} < 100\text{nN}$ ) por lo que cualquier reacomodamiento estructural de la superficie se da instantáneamente al establecer el contacto. En sistemas milimétricos modelo, un envejecimiento geométrico ha sido observado en semiesferas de metales blandos (Spurr, 1955) y más recientemente en superficies más duras (Fig. 1.24a). También puede hacerse referencia a creep al considerar pequeños deslizamientos lentos, precursores a un deslizamiento global más rápido (Heslot *et al.*, 1994, p.49). Sin embargo, en lo que concierne a los mecanismos de envejecimiento, resulta relevante únicamente creep en la dirección perpendicular al plano de contacto.

**El rol del agua** En distintas experiencias donde se observan fenómenos de envejecimiento de contactos se ha mostrado la importancia crítica de la presencia de agua en el ambiente. Westbrook & Jorgensen (1965) realizaron experiencias de microindentación en atmósfera sin humedad y observaron una reducción y eliminación de los efectos de ‘creep’. Asimismo, las experiencias en sistemas milimétricos modelo realizadas por Dieterich & Conrad (1984) en rocas y Bocquet *et al.* (1998); Frye & Marone (2002) en sistemas granulares, confirman que el creep responsable del aumento de la fuerza de contacto con el tiempo de espera es asistido por la humedad. Experiencias similares en la nanoescala realizadas por Li *et al.* (2011), donde las cargas normales son muy bajas para la existencia de deformaciones visco-plásticas, muestran que la formación de enlaces químicos en nanocontactos de sílice también son asistidos por la humedad. Es notable que la condensación del agua tenga un impacto en escalas tan diferentes, desde las reacciones químicas a nivel atómico hasta rocas macroscópicas. Este tema de estudio está siendo actualmente investigado por Marone y colaboradores (Scuderi *et al.*, 2014). Microscópicamente, la barrera de energía para la formación de un puente de agua de radio  $r_K$  se logra superar gracias a la estructura físico-química de la banda TR -rugosidad o densidad inhomogénea de grupos -OH que determinan la afinidad química al agua y consecuentemente el ángulo de contacto- que permite anclar puentes de agua moleculares e ir superando barreras de energía más pequeñas, e.g. Fig. 1.26a (Nasrallah, 2011; Restagno *et al.*, 2002). La meta-estabilidad producida por la estructura fisicoquímica hace que exista un efecto temporal en las fuerzas de contacto, e.g. reflejada en un debilitamiento cinético. Se ha mostrado en experiencias realizadas por Elisa Riedo y colaboradores (Riedo *et al.*, 2002; Szożkiewicz & Riedo, 2005) así como también en simulaciones de dinámica molecular (Liu & Szlufarska, 2012) que la formación de capilares en sistema NASAH presenta escalas de tiempo como mucho del orden de los 10ms. Por otro lado, Sirghi *et al.* (2006) muestran que si la punta es suficientemente grande (con una curvatura de 400nm), la escala de tiempo puede llegar a ser del orden del segundo, i.e. cuanto mayor es el volumen del condensado, más tarda en formarse.

La respuesta interna de todos los sistemas estudiados en este trabajo es relevante, ya sea manifestándose como un proceso temporal o espacial. El primer caso es fundamental al estudiar la competencia entre flujo térmico y envejecimiento en un oscilador en el sección 2.1. Por otro lado, en la sección 2.2, realizamos simulaciones numéricas de una cuerda elástica considerando la existencia de muchos grados de libertad para describir la forma espacial con la que el sistema responde ante cargas externas. Finalmente, esta descripción también nos ayuda a entender los experimentos presentados en el capítulo 3.

## Capítulo 2

# Modelos mínimos de la banda TR: anclaje y flujo sobrearmortiguado ante un forzado lento

Existen una gran variedad de modelos para describir el contacto entre dos superficies confinantes. Cada uno tiene sus ventajas y desventajas y resulta útil dependiendo de la fenomenología, grado de detalle y espacio de parámetros de interés. En todas las descripciones se encuentra implícito el concepto de fuerzas efectivas que emergen de interacciones fundamentales.<sup>1</sup> Algunos ejemplos son la fuerza de rozamiento, capilar, tensión superficial, viscosa y van der Waals.<sup>2</sup> De forma equivalente, una gran variedad de modelos consideran al rozamiento o adhesión como un fenómeno colectivo, i.e. como fuerzas resultantes de la interacción de unidades elementales llamadas nodos, ya sea con las superficies confinantes o entre ellos. Los nodos pueden representar bloques, moléculas, la discretización de una superficie o como enfatizamos en este trabajo, cualquier estructura de anclaje, i.e. entidades que se oponen al deslizamiento relativo de las superficies confinantes y cuyo flujo describe dicho deslizamiento. Estos modelos son llamados modelos estadísticos, micro/mesoscópicos o de redes (lattice models en inglés). Nosotros los llamamos modelos de la banda tribo-reológica [TR] para enfatizar que los nodos pertenecen a la región de solapamiento entre las superficies confinantes donde ocurren procesos tribológicos y reológicos.

Al referirse a **modelos estadísticos** se quiere enfatizar la existencia de variables aleatorias o la existencia de muchos grados de libertad internos (característico de un ensamble estadístico); al referirse a **modelos micro/mesoscópicos** se quiere enfatizar que los nodos presentan propiedades que van a determinar nuevas propiedades emergentes para el sistema milimétrico modelo; y al referirse a **modelos de redes** se quiere enfatizar que los nodos interactúan entre sí de acuerdo a una topología dada (e.g. cadena, red cuadrada, red jerárquica, red neuronal). Estos modelos contrastan por ejemplo con los **modelos de mecánica del continuo** (Sec. 1.2.2), donde se estudia al contacto entre superficies mediante la evolución de funciones analíticas que lo describen. Sin embargo, los modelos de mecánica del continuo se limitan a cuerpos con geometría bien definida sin aspectos aleatorios y en general deben combinarse con otros modelos para describir situaciones dinámicas. Por otro lado están los métodos de **dinámica molecular** donde la dinámica elemental es modelada a nivel atómico. Si bien se puede monitorear la evolución del sistema con gran precisión y detalle, las velocidades típicas son muy altas comparadas con las de los experimentos. Incluso con métodos novedosos en donde se pueden alcanzar velocidades más bajas del orden de cientos de nanómetros por segundo, la cantidad de átomos que se puede modelar es baja.<sup>3</sup>

Los modelos microscópicos difieren en cómo es la interacción entre las superficies confinantes y/o entre nodos, e.g. uno se puede preguntar: ¿solo interactúan elásticamente por la diferencia de las posiciones o también transmiten energía entre ellos?; el potencial que caracteriza dicha interacción: ¿es armónico, anarmónico (tipo Lennard-Jones o Moore) o deltiforme?; ¿es continuo o discreto? ¿es periódico o desordenado?; ¿cómo es la intensidad del potencial que caracteriza dicha interacción?; ¿es fuerte o débil? ¿qué tipo de ley de rozamiento microscópica se utiliza? i.e. ¿es un fenómeno de umbral?; ¿hay una ley continua para la dependencia del rozamiento microscópica con la velocidad? ¿cómo se modelan las inestabilidades? hay una dinámica de ruptura de cada nodo? ¿cómo es la disipación?; ¿cómo es la dinámica? ¿es determinista o presenta algún carácter estocástico?; ¿presenta procesos activados térmicamente?

Los **modelos mínimos** o minimalistas, se caracterizan por describir los grados de libertad más relevantes de

<sup>1</sup>A menos que se trate de cálculos puramente electromagnéticos o gravitacionales -e.g. cálculos ab-initio de sistemas cuánticos o cálculo de órbitas celestes- las fuerzas utilizadas en todas las ramas de la ciencia se le asignan propiedades que en principio deben ser derivables de la fuerza electromagnética o gravitacional. Las otras dos interacciones fundamentales, la interacción fuerte y débil, ocurren a escalas subatómicas por lo que solo afectan procesos de alta energía estudiados en física de partículas.

<sup>2</sup>Ver (Persson, 2000, p. 2) para un ejemplo de integración de grados de libertad al considerar la fuerza de rozamiento. Ver (Israelachvili, 2011, p. 219) para una descripción detallada de distintos tipos de fuerzas.

<sup>3</sup>Referirse a la introducción presentada por Evstigneev & Reimann (2013) y a las referencias allí citadas.



un sistema, perdiendo especificidad y detalle como resultado de integrar procesos microscópicos. Sin embargo, logran reproducir fenómenos muy interesantes y complejos, remarcando los conceptos fundamentales en cada situación. Asimismo, existen una variedad de modelos mínimos con distinto grado de integración, cantidad de elementos interactuantes y tipo de interacción. Entre ellos se encuentran los **modelos de redes elásticas** donde la interacción principal entre sus nodos es elástica (también denominados variedades u objetos elásticos). Lo más común es que dichas interacciones sean armónicas y únicamente entre los primeros vecinos de una red. Estos modelos son diferentes por ejemplo a los modelos que presentan una estructura de interacción jerárquica, donde se suele tener en cuenta más de una escala espacial (Capozza & Urbakh, 2012). Cuando los nodos de las redes presentan masa se los denomina bloques, por lo que se los suele llamar **modelos de bloques y resortes**. Burridge & Knopoff (1967) propusieron originalmente este tipo de análisis para entender la dinámica sísmica. Es por esto que a muchas variantes de la versión original del modelo de Burridge y Knopoff se las llama **modelos estadísticos de terremotos**, donde se usa la palabra estadísticos para distinguirlo de otros modelos utilizados en geofísica que no consideran una dinámica de ensamble.

El modelo mínimo más simple que uno puede pensar, sin volverse trivial, es el del oscilador armónico forzado, i.e. un objeto puntual en un potencial armónico bajo la acción de distintas fuerzas externas. A continuación, lo enunciamos de una manera general para poder discutir distintos enfoques que se suelen tener en cuenta en la literatura, específicamente nos referimos a las ecuaciones de fricción de estado y velocidad (E&V), los modelos de formación y ruptura de enlaces estocásticos e independientes, los modelos tipo Schallamach sobre la advección de adsorbatos en un fluido y los sistemas elásticos en medios desordenados (EMD). Consideramos que la dinámica del oscilador representa la dinámica promedio de la banda TR (Sec. 2.1) o la de un nodo de la banda TR (Sec. 2.2). En cualquier caso, los modelos caracterizan una dinámica con distintas escalas de tiempo, e.g. vinculadas al anclaje,  $\tau_\theta$ , al flujo,  $\tau_u$ , o a la carga externa,  $\tau_{cg}$ . Por ejemplo, en ciclos de respuesta umbral frágil (RUF) la fase lenta está asociada a  $\tau_{cg}$  y la fase de deslizamiento a  $\tau_u$ .

En la sección 2.1 modelamos el flujo o deslizamiento de la banda TR mediante un único oscilador caracterizado por una variable de estado que refleja el promedio espacial del estado interno de la banda TR. Tradicionalmente, en el marco de las ecuaciones constitutivas E&V, se asocia a dicha variable de estado con el tiempo de vida de las zonas de contacto. Aquí además consideramos el caso de una variable de estado que representa la densidad de estructuras de anclaje cuya cantidad evoluciona lentamente -e.g. comparado con la escala de tiempo de la fase de deslizamiento en una respuesta umbral frágil, i.e.  $\tau_\theta > \tau_u$ - de acuerdo a una ley de anclaje y la cual normalmente se complementa explícitamente con una ley de flujo. Incluimos un término de envejecimiento que tiene en cuenta que incluso en situaciones de cargas de corte nulas el sistema puede aumentar la cantidad de estructuras de anclaje con el tiempo de contacto, o en la interpretación tradicional, un dado número de zonas de contacto se vuelven más fuertes al aumentar su tiempo de vida. En cualquier caso, nos interesa modelar la naturaleza multivaluada de la respuesta cinética, analizar su relación con la existencia de una respuesta dúctil *vs.* una respuesta frágil de la banda TR ante cargas de corte y ajustar el modelo a múltiples sistemas experimentales.

Por otro lado, en la sección 2.2 modelamos el flujo o deslizamiento de la banda TR considerando una dinámica interna rápida -e.g. comparado con la escala de tiempo de la fase lenta en ciclos RUF- que surge de la interacción elástica de múltiples nodos entre sí y con la carga externa. Cada nodo representa una estructura de anclaje cuya cantidad se mantiene fija en el tiempo ya que no incluimos envejecimiento, e.g. esto implica que el sistema no presenta ningún cambio en un protocolo Carga-Espera-Carga. Sin embargo, aquí nos interesa modelar la influencia de la distribución espacial de la carga externa sobre el flujo de las estructuras de anclaje, en particular sobre la existencia de una respuesta dúctil *vs.* una respuesta frágil de la banda TR ante cargas de corte.

## 2.1. Oscilador armónico: flujo promedio de anclajes independientes con envejecimiento

Indudablemente, el modelo más utilizado para describir distintos comportamientos de sistema en rozamiento, desde escalas atómicas hasta geológicas y desde un punto de vista físico, biológico hasta geofísico es el del oscilador armónico forzado en un medio disipativo. Si bien el oscilador se considera puntual, i.e. no se extiende espacialmente, en cada caso representa un átomo, molécula, proteína, un grupo de átomos que forman una interface, la punta de un microscopio de barrido por sonda, un bloque milimétrico (Rubinstein *et al.*, 2004) o una placa tectónica (Gu *et al.*, 1984; Dieterich, 2013; Kame *et al.*, 2013). En este trabajo consideramos que la posición del oscilador,  $u$ , describe el promedio espacial del deslizamiento relativo entre dos superficies confinantes o desde la perspectiva introducida en esta tesis, el flujo promedio de las estructuras de anclaje dentro de la banda TR que forman dichas superficies. ¿Qué hay detrás de esta descripción aplicable a sistemas tan diferentes? Como comentamos en la introducción de este capítulo, el uso de fuerzas efectivas es fundamental para reducir el problema. Análogamente se extiende dicho método al considerar inercias, disipaciones y potenciales efectivos; i.e. independientemente del origen microscópico, el sistema se comporta como si tuviese dichas propiedades.

A continuación presentamos las dos ecuaciones de evolución más conocidas para describir la dinámica macroscópica



de un oscilador a partir de las fuerzas externas involucradas. Luego motivamos el uso de una variable de estado para la descripción de la dinámica interna y finalizamos la introducción presentando el sistema dinámico tradicional.

**Evolución de la velocidad,  $\mathbf{v}$**  La ecuación fundamental que describe a la dinámica del oscilador,  $\mathbf{u}(\mathbf{t})$ , se obtiene a partir de la segunda ley de Newton. En su versión tradicional se escribe:  $M\ddot{\mathbf{u}} = \sum \mathbf{F}(\mathbf{t}, \vec{\mathbf{x}})$  o en la notación de esta tesis:  $\dot{\mathbf{v}} = \psi_v \text{LeyDeInercia}(\mathbf{t}, \vec{\mathbf{x}})$ . Esta ley establece que el producto de la masa inercial del oscilador,  $M$ , por su aceleración,  $\dot{\mathbf{v}} \equiv \ddot{\mathbf{u}}$ , es igual a la sumatoria de las fuerzas que actúan en una dirección paralela al plano de contacto,  $\sum \mathbf{F}$ , y entre las cuales debe existir alguna fuerza elástica armónica.<sup>4</sup> A las variables que afectan al sistema las denotamos genéricamente  $\vec{\mathbf{x}}$ . Separando la fuerza de carga,  $\mathbf{F}_{cg}$ , y las fuerzas que dependen del tiempo aleatoriamente,  $\mathbf{F}_T(\mathbf{t})$ , de las fuerzas de reacción  $\mathbf{F}_{Tr}$  obtenemos:

$$\text{LeyDeInercia}(\mathbf{t}, \vec{\mathbf{x}}) := \frac{1}{N_{cg}} \left[ \mathbf{F}_{cg} - \mathbf{F}_{Tr}(\vec{\mathbf{x}}) + \mathbf{F}_T(\mathbf{t}) \right]; \quad \psi_v := \frac{N_{cg}}{M}. \quad (2.1)$$

Consideramos que  $\mathbf{F}_{Tr}$  contiene algún término asociado a una fuerza de rozamiento en el sentido de que surgen como reacción a  $\mathbf{F}_{cg}$  y aumentan con la compresión,  $N_{cg}$ . De esta forma, al definir que la escala de tiempo  $1/\psi_v$  este controlada por  $N_{cg}$ ,  $\text{LeyDeInercia}$  es orden uno. Si  $\mathbf{F}_{Tr}$  contiene algún término que no aumenta con  $N_{cg}$  entonces se puede aumentar  $N_{cg}$  hasta que dicho término se vuelva despreciable. Para un dado valor de las variables,  $\vec{\mathbf{x}}$ , en el cual  $\text{LeyDeInercia}(\vec{\mathbf{x}}) \neq 0$ , la velocidad evoluciona hacia un valor constante que se alcanza cuando las fuerzas de reacción equilibran a las fuerzas externas:

$$\mathbf{F}_{ss}(\vec{\mathbf{x}}) = \mathbf{F}_{cg} + \mathbf{F}_T. \quad (2.2)$$

Cuando las demás variables evolucionan, ya no existe un balance de fuerzas y el sistema sale del equilibrio acelerándose.

En nuestras simulaciones numéricas no utilizamos la ley de inercia -i.e. consideramos una dinámica sobrearmortiguada donde  $\psi_v \rightarrow \infty$ - dado que la banda TR es un objeto prácticamente 2D que presenta una inercia mucho menor que la de los objetos que forman las superficies confinantes; i.e. al quitar los efectos de inercia no solo se simplifica el problema sino que aislamos la dinámica exclusiva de la banda TR. Esta consideración es válida en la mayoría de los casos de estudio presentados en la sección 3.2 al estudiar sistemas nano aspereza-sustrato en un ambiente húmedo (NASAH). Sin embargo, al aumentar el tamaño del sistema, es esperable que la inercia se vuelva relevante, e.g. en las experiencias presentadas en la sección 3.1.

**Evolución de la carga,  $\mathbf{F}_{cg}$**  Así como planteamos una ecuación de evolución para la velocidad (Ec. 2.1) en general corresponde plantear una para el protocolo de carga:  $\dot{\mathbf{F}}_{cg} = \psi_{cg} \text{LeyDeCarga}(\mathbf{t}, \vec{\mathbf{x}})$ . Los protocolos de carga típicos, e.g. Carga-Espera-Carga (Marone, 1997, 1998a; Baumberger & Caroli, 2006), fuerza constante (Burwell & Rabinowicz, 1953) o velocidad constante (Burwell & Rabinowicz, 1953; Baumberger & Caroli, 2006), son modelados con una carga elástica de constante  $k_{cg}$ , i.e. se piensa que el oscilador es forzado con un resorte. Esto equivale a someter al oscilador en un potencial armónico de curvatura  $k_{cg}^2/2$ . En este trabajo consideramos un protocolo de tasa constante, i.e. la situación en la que el extremo libre del resorte aumenta a velocidad constante  $v_{cg}$  (también llamada velocidad de campo lejano o de deriva):

$$\text{LeyDeCarga} \leftarrow \text{TasaConstante}(v) := (1 - \frac{v}{v_{cg}}); \quad \psi_{cg} := k_{cg} v_{cg}; \quad (2.3)$$

$$\mu_{cg}(\mathbf{t}) = \mu_{cg}(0) + \mathbf{t}/\mathcal{T}_{cg\uparrow}; \quad \mathcal{T}_{cg\uparrow} := \frac{N_{cg}}{\psi_{cg}}; \quad v \ll v_{cg}; \quad (2.4)$$

donde  $\mu_{cg} := \mathbf{F}_{cg}/N_{cg}$  es la carga de corte normalizada por la carga de compresión. En este protocolo, el valor de  $v$  respecto a  $v_{cg}$  determina la evolución de la carga. En las experiencias de arranque o de Carga-Espera-Carga, nos interesa el caso de baja velocidad ( $v < v_{cg}$ ) en el que  $\mathbf{F}_{cg}$  siempre aumenta.

**De la fuerza de rozamiento a variables de estado** Esta descripción tan simple y abarcativa contrasta con el gran número de variables que afectan a la respuesta mecánica de sistemas en rozamiento, muchas de ellas introducidas en el capítulo 1. Por ejemplo, en los experimentos presentados en la sección 3.2 analizamos los siguientes aspectos sobre el rozamiento en nanocontactos: (a) efectos temporales (variaciones en el tiempo,  $\mathbf{t}$ ), (b) efectos cinéticos o de deslizamiento (variaciones de la posición del centro de masa,  $\mathbf{u}$ ) (c) efectos dinámicos (en el sentido de cómo es la repuesta del sistema ante cambios abruptos de la velocidad,  $\mathbf{v}$ , o en los transitorios existentes al aumentar o disminuir la velocidad), (d) efectos de escala (en el sentido de cómo es la respuesta del sistema ante cambios de la escala de

<sup>4</sup>Un caso muy común es que la rigidez del oscilador esté dominada por la rigidez de la carga externa, i.e.  $k_{ef} = k_{cg}$  (Sec. 2.1.1, Ec. 2.3). y en algunos casos compite con otros elementos mecánicos como puede ser la rigidez de un sustrato periódico (modelo PT).

longitud de los deslizamientos,  $\ell_{\text{des}}$ ), (e) efectos de la compresión (regulado por la fuerza normal  $N_{\text{TR}}$ ), (f) efectos del agua o humedad (regulado por la presión de vapor  $p_{\text{vap}}$  o humedad relativa RH), y (g) efectos térmicos (regulado por la temperatura  $T$ ). Si consideramos a cada uno de los efectos recién mencionados de forma variacional podemos escribir un cambio en  $F_{\text{TR}}$  a partir del cambio en cada uno de ellos ( $dt$ ,  $du$ ,  $dv$ ,  $d\ell_{\text{des}}$ ,  $dN_{\text{TR}}$ ,  $dp_{\text{vap}}$ ,  $dT$ ):

$$dF_{\text{TR}} = \psi(\pm g_t dt \pm g_u du \pm g_v dv \pm g_\ell d\ell_{\text{des}} \pm g_\perp dN_{\text{TR}} \pm g_p dp_{\text{vap}} \pm g_T dT); \quad (2.5)$$

donde cada coeficiente puede depender de todas las variables, i.e.  $g \leftarrow g(\vec{\mathcal{X}})$ . Además, el símbolo  $\pm$  indica que existen dos términos para cada variable (diferentes), uno que aumenta y otro que disminuye el anclaje, denotados  $g_\uparrow$  y  $g_\downarrow$  respectivamente. Por otro lado, si tomamos  $\psi$  con unidades de fuerza, los coeficientes  $g$  representan frecuencias, e.g. de acuerdo a la notación de la tesis,  $g_t \leftarrow \nu$  y  $g_u \leftarrow \lambda$  corresponden a frecuencias temporales y espaciales respectivamente. A excepción del tiempo, las demás variables tienen una magnitud análoga en los protocolos de carga, [cg], o en las condiciones ambientales [amb], que se puede medir o controlar macroscópicamente y a partir de la cual se entiende la dinámica microscópica que ocurre en la banda TR:

$$dF_{\text{cg}} = \psi(\pm g_t dt \pm g_u du_{\text{cg}} \pm g_v dv_{\text{cg}} \pm g_\ell d\ell_{\text{cg}} \pm g_\perp dN_{\text{cg}} \pm g_p dp_{\text{amb}} \pm g_T dT_{\text{amb}}); \quad (2.6)$$

En la mayoría de los análisis y modelos resulta crucial diferenciar entre  $u_{\text{cg}}$  y  $u$  así como  $v_{\text{cg}}$  de  $v$ . Sin embargo, no es usual considerar las diferencias entre las condiciones ambientales y microscópicas.<sup>5</sup> La diferencia entre  $T_{\text{amb}}$  y  $T$  se vuelve despreciable cuanto más lento es el deslizamiento y la diferencia entre  $p_{\text{amb}}$  y  $p_{\text{vap}}$  se vuelve despreciable cuanto mayor es el tiempo de estabilización del sistema previo a realizar una medición. Dado que el rozamiento es una fuerza de reacción, i.e. se anula si  $F_{\text{cg}} = 0$ , en una situación ‘estática’ pero con carga finita, no existe diferencia entre  $F_{\text{TR}}$  y  $F_{\text{cg}}$  (Ec. 1.2). Esto es una consecuencia directa de que el rozamiento es un fenómeno de umbral, i.e. que en alguna escala de longitud la banda TR presenta una respuesta elástica. Por lo tanto, la fuerza ‘estática’ no refleja el estado interno de la banda TR sino que la capacidad restitutiva de la misma. Más bien, en una situación sin deslizamiento, el estado interno determina la fuerza máxima a partir de la cual comienza el deslizamiento relativo entre las superficies confinantes, conocido como umbral de fricción estática,  $F_{\text{pin}}^{\text{th}}$  (Ec. 1.2). Esto nos motiva a considerar, en vez de la fuerza de reacción  $F_{\text{TR}}$ , al menos una variable que describa de forma efectiva la evolución del estado interno en la banda TR, tanto en una situación sin y con deslizamiento. Tradicionalmente, dicha variable,  $\theta$ , representa la ‘edad’ promedio de las zonas de contacto -en cuyo caso la denotamos  $\theta_t$ - e.g. en un sistema milimétrico modelo con rugosidad micrométrica (Baumberger *et al.*, 1999; Baumberger & Caroli, 2006), aunque como enfatizamos más adelante, en el mismo sistema también puede representar el área de contacto real, dependiendo de la ecuación de evolución que se utilice (Ec. 2.13). Lo importante es que dicha variable esté vinculada de alguna manera a un proceso de anclaje, i.e. que aumente la resistencia al deslizamiento al aumentar la compresión. En sistemas granulares porosos,  $\theta$  puede representar la porosidad de una falla (Marone, 1998a; Noda, 2016) o en sistemas lubricados el grado de solidificación de un lubricante (Carlson & Batista, 1996; Shroff & de Boer, 2016b). Aquí utilizamos la convención de que mayores valores de  $\theta$  indican mayor resistencia al deslizamiento, por lo que el rozamiento dinámico y el umbral de fricción estática son funciones crecientes de  $\theta$ .

**Sistema dinámico tradicional de un oscilador con dinámica interna** Aquí presentamos de forma abstracta al oscilador desde el punto de vista de los sistemas dinámicos, donde cada variable presenta una ecuación de evolución y una escala de tiempo. Tradicionalmente, para modelar un sistema en rozamiento se considera el siguiente conjunto de variables:  $\vec{\mathcal{X}} \equiv \{v; F_{\text{cg}}; u; \theta\}$ . Aquellas magnitudes que afectan la dinámica pero no le asociamos una ecuación de evolución -i.e. las consideramos constantes durante el tiempo de estudio- las llamamos parámetros; e.g.  $\vec{\mathcal{X}}_* \equiv \{N_{\text{cg}}; p_{\text{amb}}; T_{\text{amb}}\}$ . Desde un punto de vista práctico, también se suele considerar como parámetros magnitudes combinadas que se manifiestan relevantes durante el modelado o presentación de los resultados experimentales; e.g. escalas características de longitud y de velocidad vinculadas a la saturación de alguna dinámica interna o a aspectos microscópicos como el tamaño típico de las zonas de contacto. Generalizando el planteo hecho en las ecuaciones 2.1, 2.3 y 2.5, la evolución temporal de cada variable,  $\mathcal{X}$ , está caracterizada por una función,  $G$ , que en principio depende del tiempo,  $t$ , de todas las variables,  $\vec{\mathcal{X}}$ , de un conjunto de parámetros  $\vec{\mathcal{X}}_*$  y de una constante  $\psi$ :

$$\frac{d\mathcal{X}}{dt} \equiv \dot{\mathcal{X}} = \psi G(t, \vec{\mathcal{X}}|\vec{\mathcal{X}}_*) = \psi [G_\uparrow - G_\downarrow + G_{\text{rand}}](t, \vec{\mathcal{X}}|\vec{\mathcal{X}}_*). \quad (2.7)$$

La función de evolución  $G$  presenta un término que siempre aumenta  $\mathcal{X}$ ,  $G_\uparrow$ , uno que siempre disminuye  $\mathcal{X}$ ,  $G_\downarrow$  o uno aleatorio,  $G_{\text{rand}}$  (con valor medio temporal nulo,  $\langle G_{\text{rand}} \rangle = 0$ ). Elegimos  $\psi$  de manera que  $G$  sea adimensional y que alguno de sus términos  $G_\uparrow$ ,  $G_\downarrow$  o  $G_{\text{rand}}$ , sea de orden uno. La idea es que en equilibrio,  $\dot{\mathcal{X}} = 0$  debido a que  $G_\uparrow = G_\downarrow$ . El orden de magnitud de  $\psi$  va a influenciar la escala de tiempo,  $\mathcal{T}$ , de la evolución de  $\mathcal{X}$  hacia su estado

<sup>5</sup>Siempre hay excepciones. Por ejemplo el trabajo de Riedo *et al.* (2002) sobre efectos de la humedad en nanocontactos analiza la diferencia entre  $p_{\text{vap}}$  y  $p_{\text{amb}}$ . Por otro lado, Buijze *et al.* (2017) calcula el aumento en  $T$  debido al rozamiento durante el deslizamiento.

estacionario. Más precisamente  $\mathcal{T} \sim \mathcal{X}_{\text{un}}/\psi$ , donde  $\mathcal{X}_{\text{un}}$  son las unidades de  $\mathcal{X}$  o alguna constante utilizada para adimensionalizar  $\mathcal{X}$ . Por ejemplo, normalmente se elige a la compresión,  $N_{\text{cg}}$ , como constante para adimensionalizar las fuerzas. Si  $\mathcal{T}$  es chico, los cambios en  $\mathcal{X}$  se pueden considerar instantáneos y si  $\mathcal{T}$  es grande se puede considerar que  $\mathcal{X}$  permanece constante. Aquí grande y chico es en comparación con otras escalas de tiempo, determinadas por las demás ecuaciones de evolución que definen el sistema dinámico. Este análisis trivial permite encontrar condiciones que simplifican la resolución del sistema dinámico. Dado un set de parámetros fijo,  $\vec{\mathcal{X}}_* = \{\vec{\mathcal{X}}_*^u, \vec{\mathcal{X}}_*^v, \vec{\mathcal{X}}_*^\theta, \vec{\mathcal{X}}_*^{\text{cg}}\}$ , la resolución numérica de la dinámica de un oscilador suele realizarse a partir de un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden sobre las variables,  $\vec{\mathcal{X}}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{v} = \psi_v \text{LeyDeInercia}(t, \vec{\mathcal{X}} | \vec{\mathcal{X}}_*^v), \\ \dot{F}_{\text{cg}} = \psi_{\text{cg}} \text{LeyDeCarga}(t, \vec{\mathcal{X}} | \vec{\mathcal{X}}_*^{\text{cg}}), \\ \dot{u} = \psi_u \text{LeyDeFlujo}(t, \vec{\mathcal{X}} | \vec{\mathcal{X}}_*^u), \\ \dot{\theta} = \psi_\theta \text{LeyDeAnclaje}(t, \vec{\mathcal{X}} | \vec{\mathcal{X}}_*^\theta), \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Dinámica externa, macroscópica} \\ \text{Dinámica interna, microscópica} \end{array} \right\} \quad (2.8)$$

donde a la función  $G$  de la ecuación 2.7, asociada a  $\{v; F_{\text{cg}}; u; \theta\}$  la llamamos *LeyDeInercia* (Ec. 2.1), *LeyDeCarga* (Ec. 2.3), *LeyDeFlujo* y *LeyDeAnclaje* respectivamente. Remarcamos que para que este sistema dinámico represente un sistema en rozamiento, se debe cumplir que la ley de anclaje aumente con la carga de compresión, i.e.  $\vec{\mathcal{X}}_*^\theta = \{N_{\text{cg}}; \dots\}$ , la ley de flujo y la ley de inercia aumenten con la carga de corte. Además, el problema así planteado debe cumplir que  $d\text{LeyDeFlujo}/dt$  sea igual a *LeyDeInercia*; esto implica que como  $\psi_v$  debe aumentar con  $N_{\text{cg}}$  (Ec. 2.1), también debe hacerlo  $\psi_u$ . Si bien no hemos visto en la literatura un vínculo formal entre ambas leyes, en la práctica se utiliza solo una. Por otro lado, enfatizamos que la ley de inercia y la ley de carga de un sistema en rozamiento representan la dinámica externa a la banda TR caracterizada por los atributos macroscópicos como la inercia o rigidez de la carga externa o cuerpos tridimensionales acoplados a las superficies confinantes. En cambio, la ley de anclaje y la ley de flujo, por más que manifiesten variables promedio macroscópicas, representan la dinámica interna de la banda TR y se pueden formular a partir de consideraciones microscópicas sobre las estructuras de anclaje y los procesos internos involucrados.

A continuación, en la sección 2.1.1 introducimos a las ecuaciones de fricción de estado y velocidad (E&V) en su versión fenomenológica original y mostramos que pueden deducirse a partir de leyes de flujo térmico en la dirección paralela y perpendicular al plano de contacto complementada con una ley de anclaje que modela la dinámica de un proceso de anclaje temporal, en la jerga denominado envejecimiento. Además proponemos variantes de las leyes de anclaje usuales que se distinguen por describir adecuadamente efectos de saturación en la respuesta cinética. Por un lado, introducimos el modelo de anclajes complementarios utilizado para interpretar los experimentos presentados en el capítulo 3. Por otro lado, aplicamos al área de contacto real el modelo propuesto por *Snieder et al. (2017)* para describir la relajación logarítmica acotada de procesos de envejecimiento en rocas. En la sección 2.1.2, utilizamos dicha relajación logarítmica junto con una ley de flujo térmico para proponer el modelo de anclaje espinodal E&V. Con este modelo, analizamos la respuesta mecánica del oscilador a partir de la forma de la respuesta cinética. Para esto, además de una descripción cualitativa de los distintos regímenes de deslizamiento, realizamos simulaciones del arranque del oscilador ante distintas condiciones de carga y envejecimiento. Finalmente, ajustamos dicho modelo a la respuesta cinética de distintas experiencias sobre halita reportadas en la literatura.

### 2.1.1. Leyes de anclaje y flujo: ecuaciones constitutivas de estado y velocidad (E&V)

Cuando se aplican cargas externas a la banda TR su respuesta mecánica depende de la intensidad relativa entre los procesos de anclaje y flujo que ocurren dentro de la misma; e.g. formación y ruptura de enlaces químicos o puentes de agua, rotación, disolución o cataclasis de granos de roca, adsorción de moléculas poliméricas, deformación plástica de asperezas micrométricas o inversión de zonas de transformación de corte de tamaño molecular (ver *Baumberger & Caroli, 2006*, y referencias allí citadas). Ambos tipos de procesos reflejan dos caras de un mismo problema. Por un lado, los procesos de anclaje se caracterizan por aumentar la resistencia al corte de la banda TR, i.e. disminuir su flujo. Por otro lado, los procesos de flujo se caracterizan por favorecer el deslizamiento relativo entre las superficies confinantes, i.e. disminuir su anclaje. Por lo tanto, las leyes de anclaje y flujo utilizadas para describir a dichos procesos deben reflejar su complementariedad.

En el ámbito de la tribología es común utilizar una ley de anclaje que refleje la evolución temporal de la cantidad de estructuras de anclaje. En contraste, en el ámbito de la reología, es común utilizar una ley de flujo que describe la relación entre la velocidad y la tensión de corte aplicada. A continuación presentamos la versión original de las ecuaciones de fricción de estado y velocidad (E&V) las cuales han unificado ambas descripciones de manera fenomenológica enfatizando las dependencias logarítmicas observadas en el rozamiento. Luego especificamos algunas formas funcionales tradicionales de las leyes utilizadas para modelar la dinámica interna y microscópica del sistema 2.8, *LeyDeAnclaje*( $v, \theta$ ) y *LeyDeFlujo*( $F_{\text{cg}}, \theta$ ), las cuales nos permiten presentar una ecuación E&V espinodal en la sección 2.1.2. Finalmente proponemos como alternativa a las leyes de anclajes tradicionales la ley de anclajes complementarios la cual nos permite interpretar los resultados experimentales del capítulo 3.

### Ecuaciones originales de estado y velocidad E&V

Las ecuaciones constitutivas E&V se derivaron y aplicaron originalmente en el contexto de rozamiento entre rocas (Dieterich, 1978; Ruina, 1983). Desde entonces se utilizan para entender el rol de diferentes mecanismos en la dinámica de sistemas tectónicos.<sup>6</sup> En particular ha sido de interés analizar (i) los distintos modos de deslizamiento como reptación o ciclos sísmicos, (ii) la existencia de debilitamiento debido a pequeños deslizamientos como proceso de nucleación de los terremotos (Lapusta & Rice, 2003), y (iii) los procesos de anclaje temporales en relación a las réplicas. Hoy en día, todavía se utilizan para describir con más detalle los efectos transitorios que ocurren entre las configuraciones de equilibrio (estático y cinético) de sistemas en rozamiento (Nagata *et al.*, 2012; Kame *et al.*, 2013), así como la dependencia no monótona de la fuerza de rozamiento con la velocidad de deslizamiento en un amplio rango de velocidades (Bar-Sinai *et al.*, 2014; Putelat & Dawes, 2015; Shroff & de Boer, 2016b).

En el marco de las ecuaciones constitutivas E&V originales, propuestas por Dieterich (1978) de forma fenomenológica, la fuerza de rozamiento aumenta de forma explícita con el logaritmo de la velocidad,  $v$  y de una variable de estado,  $\theta_t$ , la cual interpretan como el tiempo de vida promedio de las zonas de contacto (Baumberger *et al.*, 1999; Rice *et al.*, 2001; Scholz, 2002):

$$F_{EV}(v, \theta_t) = N_{cg} [\mu_* + \alpha_{EV} \log S(v|v_*) + \beta_{EV} \log S(\theta_t|\theta_*)], \quad (2.9)$$

donde  $\mu_*$  es un coeficiente de fricción de referencia y  $\log S(\mathcal{X}|\mathcal{X}_*)$  representa a funciones de fortalecimiento logarítmico,<sup>7</sup> i.e. la variable  $\mathcal{X}$  -representando a  $v$  o  $\theta$ - debe cambiar en más de un orden de magnitud para generar un cambio apreciable en el rozamiento. Los parámetros adimensionales  $\alpha_{EV}$  y  $\beta_{EV}$  controlan la intensidad de sus respectivos sumandos, referidos como el término directo y de envejecimiento respectivamente. A lo largo de esta sección nos interesa remarcar los siguientes aspectos de esta ecuación: la universalidad de  $\log S$ , su interpretación microscópica y la saturación de  $\log S$ . El límite  $v \rightarrow 0$ , usualmente interpretado como el umbral de fricción estática, lo discutimos en la sección 2.1.2. Primero presentamos los dos prototipos de ecuación de evolución para la variable de estado: la ley de ‘aging/slowness’ (Dieterich, 1978) y la ley de ‘slip’ (Ruina, 1983).

**Leyes de anclaje tradicionales** Se han propuesto diferentes ecuaciones de evolución para la variable de estado (e.g. ver un resumen en Marone (1998b); Mitchell *et al.* (2015)) y todavía no existe una ley que logre describir todas las observaciones Bhattacharya *et al.* (2015), tanto más inadecuadas cuanto más lejos se esté del equilibrio. En general cumplen que el valor de equilibrio de  $\theta_t$ ,  $\theta_t^{ss}$ , es inversamente proporcional a la velocidad de deslizamiento:

$$\text{LeyDeAnclaje}(v, \theta_t^{ss}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \theta_t^{ss}(v) = \ell_\theta/v; \quad (2.10)$$

donde  $\ell_\theta$  se conoce como la distancia de deslizamiento crítica. Este concepto fue originalmente propuesto por Rabinowicz (1951, 1958) al interpretar experimentos sobre metales y luego extensamente utilizado en las ecuaciones constitutivas E&V donde se suele interpretar como la distancia que hay que avanzar para que: (i) se desprege una aspereza o se renueve la población de contactos (Dieterich, 1978); (ii) el microcontacto evolucione y el sistema llegue a un rozamiento estacionario (Singh & Singh, 2013); o (iii) la variable  $\theta_t$  pierda memoria de la historia de los deslizamientos. En este marco,  $\ell_\theta$  está fija<sup>8</sup> mientras que la escala de tiempo,  $\mathcal{T}_\theta$ , en la que  $\theta_t$  tarda en tomar su valor de equilibrio depende de la condición inicial del sistema, sobre todo del valor de  $\theta_0 := \theta(t=0)$  respecto a  $\theta_t^{ss}$ . El tiempo comienza a contar desde que las superficies confinantes establecen contacto o desde que existe algún cambio abrupto en la banda TR. En los casos más simples podemos considerar que cuando  $\theta_0 < \theta_t^{ss}$ ,  $\theta_t$  aumenta por lo que el sistema se ancla. De esta manera,  $\mathcal{T}_\theta$  responde a un proceso de anclaje mientras que si  $\theta_0 > \theta_t^{ss}$ , el sistema aumenta su flujo y  $\mathcal{T}_\theta \equiv \mathcal{T}_u$ . En la sección 2.1.2 utilizamos la ley propuesta por Dieterich (1978):

$$\text{LeyDeAnclaje} \leftarrow \text{AgingLaw}(v, \theta_t) := (1 - \frac{\theta_t}{\theta_t^{ss}}); \quad \theta_t^{ss} := \ell_\theta/v. \quad \psi_\theta := 1 \quad (2.11)$$

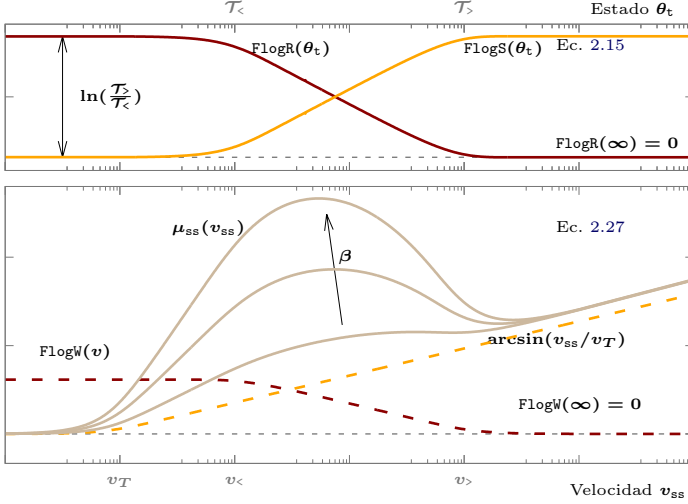
Aquí el primer término modela la creación de estructuras de anclaje como un proceso constante en el tiempo. El segundo término modela su destrucción a velocidad finita. Esta ecuación de evolución tiene en cuenta la existencia de procesos de anclaje en situaciones puramente estáticas ( $v = 0$ ), donde  $\theta_t = \psi_\theta t$ . Por el contrario, Ruina (1983)

<sup>6</sup>E.g. para interpretar experimentos de sistemas milimétricos modelo o sistemas granulares porosos (Marone, 1998b; Scholz, 2002; Dieterich, 2007) y realizar simulaciones numéricas (Hori *et al.*, 2004; Lapusta & Rice, 2003; Noda & Lapusta, 2013).

<sup>7</sup>En la literatura encontramos un gran número de formas funcionales que han utilizado para  $\log S(\mathcal{X}|\mathcal{X}_*)$ :  $\ln(\mathcal{X}/\mathcal{X}_*)$  Chester & Higgs (1992); Dieterich (1992); Roy & Marone (1996); Marone (1998a); Baumberger *et al.* (1999); Rice *et al.* (2001); L. Bureau *et al.* (2002);  $\ln(1 + \mathcal{X}/\mathcal{X}_*)$  Yang *et al.* (2008); Bar-Sinai *et al.* (2014); Shroff & de Boer (2016b),  $1/\ln(1 + \mathcal{X}_*/\mathcal{X})$  Dieterich (1979a),  $-\ln(1 + \mathcal{X}_*/\mathcal{X})$  Dieterich (1992); Popov *et al.* (2010), o  $\text{arcsinh}(\mathcal{X}/\mathcal{X}_*)$  Lapusta & Rice (2003).

<sup>8</sup>La rugosidad de las superficies confinantes cambia el valor de  $\ell_\theta$ ; e.g. desde  $3\mu\text{m}$  en superficies finamente lijadas hasta  $50\mu\text{m}$  en superficies grosamente lijadas y con polvo Dieterich (1979a). Shroff & de Boer (2016a) obtiene  $\ell_\theta = 4.9\text{nm}$  en un sistema micro-electromecánico cubierto con un capa lubricante hidrofóbica cuya rugosidad es de  $7.5\text{nm}$ . En sistemas milimétricos modelo con rugosidad micrométrica es del mismo orden que el tamaño de las asperezas en contacto (Baumberger, 1996, p. 9).





**Figura 2.1:** (a) Funciones logarítmicas de relajación,  $\text{FlogR}$ , y anclaje,  $\text{FlogS}$ , ambas acotadas superior e inferiormente (Ec. 2.15). Graficamos la dependencia con la variable de estado  $\theta_t$  en escala logarítmica.  $\mathcal{T}_<$  y  $\mathcal{T}_>$  son los valores mínimos y máximos que caracterizan al proceso de envejecimiento. (b) En línea continua graficamos el estado estacionario del coeficiente de fricción,  $\mu_{ss}$ , en función de la velocidad,  $v_{ss}$ , en escala logarítmica para el modelo de anclaje espinodal E&V dado por la ecuación 2.27. La flecha indica valores crecientes de la intensidad del proceso de envejecimiento,  $\beta$ , manifestando un aumento en el umbral estacionario  $\mu_{ss}^{\text{th}}$ . Este máximo ocurre en  $v_{ss} = v_<^{\text{th}}$ . Al aumentar  $\beta$  se marca un mínimo local en  $v_{ss} = v_m$ . Las líneas punteadas muestran el término de fortalecimiento cinético acotado inferiormente,  $\arcsin(v_{ss}/v_T)$  y el término de debilitamiento cinético  $\text{FlogW}(v|\{v_<, v_>\})$  (Ec. 2.28). Los parámetros  $v_T$ ,  $v_< \sim 1/\mathcal{T}_>$  y  $v_> \sim 1/\mathcal{T}_<$  están fijos.

propone que el estado de los contactos solamente evoluciona si existe un deslizamiento:

$$\text{LeyDeAnclaje} \leftarrow \text{SlipLaw}(v, \theta_t) := -\frac{\theta_t}{\theta_t^{\text{ss}}} \ln \left( \frac{\theta_t}{\theta_t^{\text{ss}}} \right); \quad \theta_t^{\text{ss}} := \ell_\theta/v \quad \psi_\theta := 1 \quad (2.12)$$

$$\equiv \left( 1 - \frac{\mathcal{A}_{\text{real}}}{\mathcal{A}_{\text{real}}^{\text{ss}}} \right); \quad \theta_t^{\text{ss}} := \ell_\theta/v \quad \psi_\theta := \frac{\mathcal{A}_{\text{real}}^{\text{ss}}}{\theta_t^{\text{ss}}} \quad (2.13)$$

donde la ecuación 2.13 vale si  $d\mathcal{A}_{\text{real}}/dt = \psi_\theta \text{LeyDeAnclaje}(v, \mathcal{A}_{\text{real}})$  con  $\mathcal{A}_{\text{real}}(\theta_t) \sim \ln(\theta_t)$  y  $\mathcal{A}_{\text{real}}^{\text{ss}} := \mathcal{A}_{\text{real}}(\theta_t^{\text{ss}})$ ; i.e. corresponde a tomar como variable de estado a una función logarítmica del tiempo de vida de los contactos. Esta dependencia se observa en el crecimiento del área de contacto en juntas micrométricas únicamente con normales (Dieterich & Kilgore, 1994) (Sec. 1.2.4, Fig. 1.24a):  $\mathcal{A}_{\text{real}}(t) = \mathcal{A}_< (1 + \beta \ln(t/\mathcal{T}_<))$ , donde  $\mathcal{A}_<$  es el área inicial y mínima y  $\mathcal{T}_<$  es la unidad de tiempo a partir de la cual se empieza a medir variaciones en el área.

**Relajación logarítmica acotada** La dependencia logarítmica del área de contacto real se puede deducir a partir de la solución analítica de la ecuación 2.13:

$$\frac{d\mathcal{A}_{\text{real}}}{dt} = \psi_\theta \left( 1 - \frac{\mathcal{A}_{\text{real}}}{\mathcal{A}_{\text{real}}^{\text{ss}}} \right); \quad \Rightarrow \quad \mathcal{A}_{\text{real}}(t) = \mathcal{A}_{\text{real}}^{\text{ss}} + (\mathcal{A}_{\text{real}}(0) - \mathcal{A}_{\text{real}}^{\text{ss}}) \exp(-t/\mathcal{T}_\theta) \quad (2.14)$$

$\mathcal{A}_{\text{real}}(0)$  indica la condición inicial. En el límite  $t \rightarrow \infty$ ,  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  alcanza su valor de equilibrio  $\mathcal{A}_{\text{real}}^{\text{ss}}$ , el cual puede interpretarse como el área máxima  $\mathcal{A}_>$ . Esta ecuación muestra un decaimiento exponencial con constante de tiempo  $\mathcal{T}_\theta \leftarrow \theta_t^{\text{ss}} := \ell_\theta/v$ . En la ecuación 2.14,  $\exp(-t/\mathcal{T}_\theta)$  es un caso particular de una función de relajación entre dos escalas de tiempo  $\mathcal{T}_< = 0$  y  $\mathcal{T}_> = \mathcal{T}_\theta$  que denotamos genéricamente  $\text{rel}(t|\mathcal{T}_<, \mathcal{T}_>)$  y cumplen que  $\text{rel}(t \ll \mathcal{T}_<) \rightarrow 1$  y  $\text{rel}(t \gg \mathcal{T}_>) \rightarrow 0$ . Si se plantea la existencia de múltiples decaimientos entre una escala mínima,  $\mathcal{T}_<$ , y una máxima,  $\mathcal{T}_>$ , pesados con una distribución  $1/\mathcal{T}$  se obtiene una relajación logarítmica en un rango  $(\mathcal{T}_<; \mathcal{T}_>)$  Snieder *et al.* (2017):

$$\text{FlogR}(t|\mathcal{T}_<; \mathcal{T}_>) := \int_{\mathcal{T}_<}^{\mathcal{T}_>} \frac{1}{\mathcal{T}} e^{-t/\mathcal{T}} d\mathcal{T}, \quad \text{FlogS}(t) := \text{FlogR}(0) - \text{FlogR}(t), \quad (2.15)$$

donde a la función de relajación  $\text{rel}$  la denotamos  $\text{FlogR}$  para enfatizar que es una relajación logarítmica y equivalentemente  $\text{FlogS}$  es una función de fortalecimiento o anclaje logarítmico. Como se muestra en la figura 2.1a,  $\text{FlogS}$  tiene una tendencia opuesta que  $\text{FlogR}$  y ambas funciones saturan a tiempos cortos y tiempos largos,  $t < \mathcal{T}_<$  y  $t > \mathcal{T}_>$  respectivamente. El factor  $1/\mathcal{T}$  se deduce al asumir una distribución de barreras de energía constante en un proceso de activación térmica (e.g. ver (Snieder *et al.*, 2017) o nota al pie 9). En un escenario más general, puede ser una ley de potencia  $1/\mathcal{T}^m$  sin cambiar las tendencias de  $\text{FlogR}$ . De esta manera se obtiene un crecimiento logarítmico acotado para el área de contacto real entre un área mínima a tiempo cero,  $\mathcal{A}_< := \mathcal{A}_{\text{real}}(t=0)$  y un área máxima a tiempo infinito,  $\mathcal{A}_> := \mathcal{A}_{\text{real}}(t=\infty)$ :

$$\mathcal{A}_{\text{real}}(t) = \mathcal{A}_< (1 + \beta \text{FlogS}(t|\mathcal{T}_<; \mathcal{T}_>)), \quad \beta := \mathcal{A}_>/\mathcal{A}_< - 1. \quad (2.16)$$



**Dependencias logarítmicas universales** Las dependencias logarítmicas que explícitamente tiene en cuenta la ecuación 2.9 al considerar las funciones  $\log S(v)$  o  $\log S(\theta)$  se pueden aplicar a un gran número de sistemas en rozamiento cargados lentamente; e.g. contactos entre una aspereza nanométrica y un sustrato [Gnecco et al. \(2000\)](#); [Bhushan \(2003\)](#); [Li et al. \(2011\)](#), sistema milimétrico modelo con juntas microscópicas de espesor nanométrico [Heslot et al. \(1994\)](#); [Baumberger et al. \(1999\)](#); [L. Bureau et al. \(2002\)](#); [Baumberger & Caroli \(2006\)](#), juntas milimétricas (de roca [Dieterich \(1979a, 1992\)](#); [Reinen et al. \(1992\)](#); [Yang et al. \(2008\)](#) o granos de roca [Reinen et al. \(1992\)](#); [Marone \(1998a\)](#); [Carpenter et al. \(2016\)](#)) así como sistemas tectónicos [Scholz \(2002\)](#). Nos preguntamos, ¿qué tienen en común estos sistemas tan diferentes? En las distintas áreas de investigación, la visión más presentada es que las dependencias logarítmicas de sistemas en rozamiento se originan en efectos térmicos bidimensionales bajo la acción de cargas externas, tal como se presenta en la ecuación 1.17; i.e. existe un flujo térmico perpendicular al plano de contacto inducido por la compresión y un flujo térmico paralelo al plano de contacto inducido por la carga de corte ([Aharonov & Scholz, 2018](#)). Ambas situaciones pueden entenderse en términos del análisis recién presentado sobre las relajaciones logarítmicas, mostrando que un posible origen de las dependencias logarítmicas universales en los sistemas en rozamiento se deba a la existencia de múltiples barreras de energía involucradas en los procesos subyacentes. A continuación vinculamos la relajación logarítmica acotada con la ley de flujo térmico 2D. Por otro lado, al final de esta sección, presentamos el modelo de anclajes complementarios el cual presenta una respuesta logarítmica en tres órdenes de magnitud sin necesidad de incluir efectos térmicos.

**Ley de flujo térmico bidimensional** En la sección 1.2.3, dedicada a los efectos de la temperatura ambiente en los contactos, presentamos las ecuaciones que describen el flujo debido a efectos térmicos en sistemas con estructura interna, Ec. 1.17. Básicamente, para sistemas 2D, consiste en un proceso de Eyring/Arrhenius de activación térmica con frecuencia  $\nu_{\mathcal{E}0}$ , donde en ausencia de carga, cada zona de contacto presenta una única energía umbral,  $\delta\mathcal{E}_{zc}$ , Fig. 1.17a. Al aplicar externamente una carga  $F_{cg}$ , se obtiene una tensión local en cada zona de contacto  $\tau_{real} := F_{cg}/\mathcal{A}_{real}$ . Una primera aproximación es considerar que la energía umbral disminuye linealmente con  $\tau_{real}$ :  $\delta\mathcal{E}_{cg} = \delta\mathcal{E}_{zc} - \Omega_T \tau_{real} = \delta\mathcal{E}_{zc}(1 - \tau_{real}/\tau_{T0})$ , donde  $\Omega_T$  es el volumen de activación térmica ([Baumberger & Caroli, 2006](#)) y  $\tau_{T0} = \delta\mathcal{E}_{zc}/\Omega_T$  es la tensión umbral de ruptura a temperatura cero.<sup>9</sup> Considerando que hay una probabilidad de saltar una distancia  $\ell_{slip}$  en la dirección de  $F_{cg}$  ( $g_{\uparrow}$ ) y también en la dirección opuesta ( $g_{\downarrow}$ ) se obtiene ([Popov & Gray, 2014](#); [Bar-Sinai et al., 2014](#)):

$$\text{LeyDeFlujo} \leftarrow \text{CreepFlow2D} := v_T \sinh\left(\frac{\Omega_T \tau_{real}}{k_b T}\right); \quad v_T := 2v_{\mathcal{E}0} \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{E}_{zc}}{k_b T}\right); \quad v_{\mathcal{E}0} := \ell_{slip} \nu_{\mathcal{E}0}; \quad (2.17)$$

Cuando  $F_{cg}$  es suficientemente grande como para anular  $\delta\mathcal{E}_{cg}$ , la velocidad alcanza su valor máximo,  $v_{\mathcal{E}0}$ . A velocidades mayores a  $v_{\mathcal{E}0}$ , es común que existan otros procesos de mayor disipación ([Bar-Sinai et al., 2014](#)) (Fig. 1.5b). De lo contrario,  $v_{\mathcal{E}0}$  indica la escala de velocidad a partir de la cual se alcanza una situación de independencia cinética donde el rozamiento no depende de la velocidad y  $\tau_{real} = \tau_{T0}$  i.e. a velocidades mayores a  $v_{\mathcal{E}0}$ , el sistema no tiene suficiente tiempo para desestabilizarse por efectos térmicos. Esta saturación suele modelarse a partir de la función  $\log S(v|v_{\mathcal{E}0}) \propto -\log(1 + v_{\mathcal{E}0}/v)$ . Por otro lado, a cargas suficientemente bajas, la probabilidad de saltos en la dirección opuesta a  $F_{cg}$  es relevante. Esto sucede cuando  $v \approx v_T$ . Esta saturación suele modelarse a partir de la función  $\log S(v|v_T) \propto \text{arcsinh}(v/v_T)$ . Es notorio que los valores de  $v_T$  y  $v_{\mathcal{E}0}$  estén vinculados (Ec. 2.17), de manera que  $\ln(2v_{\mathcal{E}0}/v_T) = \delta\mathcal{E}_{zc}/k_b T$ , i.e. a partir de mediciones de las velocidades características se puede estimar la relación entre la energía umbral (a tensión nula) y la energía térmica.<sup>10</sup>

**Ley de rozamiento con efectos térmicos y sin envejecimiento** Si el sistema no presenta envejecimiento, i.e. no hay un proceso de anclaje temporal, al invertir la ley de flujo térmico (Ec. 2.17), se puede plantear la ley de rozamiento normalizando respecto del umbral de fricción a temperatura cero,  $F_{T0} := \mathcal{A}_{real} \delta\mathcal{E}_{zc}/\Omega_T$ , en lugar de normalizar por la normal, i.e. utilizar  $\mu_{T0} := F_{cg}/F_{T0}$ . Esto es de interés cuando  $v_{\mathcal{E}0}$  es suficientemente baja respecto a las velocidades donde ocurren grandes efectos de disipación como los descritos por [Bar-Sinai et al. \(2014\)](#). En este límite se puede observar una región de independencia cinética, donde el rozamiento satura en  $F_{T0}$ .

$$\mu_{T0}(v) := F_{cg}/F_{T0} = a_{T0} \text{arcsinh}(v/v_T), \quad a_{T0} := \frac{k_b T}{\delta\mathcal{E}_{zc}}, \quad v < v_{\mathcal{E}0} \ \& \ \mu_{T0} < 1; \quad (2.18)$$

i.e. se puede medir  $k_b T/\delta\mathcal{E}_{zc}$  a partir de la pendiente de  $\mu_{T0}$  vs.  $\log(v)$ . En la sección 2.1 obtenemos que  $\delta\mathcal{E}_{zc}/k_b T \approx 12$ , de manera que a temperatura ambiente con  $k_b T \approx 25\text{meV}$ ,  $\delta\mathcal{E}_{zc} = 0,3\text{eV}$ . Este valor nos per-

<sup>9</sup>Notar que estas consideraciones son equivalentes a considerar un sistema que relaja entre  $\mathcal{T}_< = \nu_{\mathcal{E}0}^{-1} \exp(\delta\mathcal{E}_</k_b T)$  y  $\mathcal{T}_> = \nu_{\mathcal{E}0}^{-1} \exp(\delta\mathcal{E}_>/k_b T)$  con  $\mathcal{P}(\Delta) = 1/(\delta\mathcal{E}_> - \delta\mathcal{E}_<)$  uniforme y  $\delta\mathcal{E}_> = \delta\mathcal{E}_{zc}$  cuando  $\tau_{real} = 0$  y  $\delta\mathcal{E}_< = 0$  cuando  $\tau_{real} = \tau_{T0}$ .  
<sup>10</sup>e.g. a partir de las mediciones de fricción de un nanocontacto de sílice obtenemos  $v_{\mathcal{E}0}/v_T \approx 10^5$ , de manera que  $\delta\mathcal{E}_{zc}/k_b T \approx 12,2$ ; Fig. 3.23a.

mite estimar la curvatura del potencial de interacción utilizando el modelo Prandtl-Tomlinson presentado en la sección 1.1, donde un oscilador de masa  $M$  se encuentre bajo la activación térmica en un potencial  $\mathcal{E}_{\text{PT}}(u) = -0,5\delta\mathcal{E}_{\text{zc}} \cos(2\pi u/\ell_{\text{PT}})$ . De esta manera  $k_{\text{PT}} := \mathcal{E}_{\text{PT}}''(u_0) = \delta\mathcal{E}_{\text{zc}}(2\pi/\ell_{\text{PT}})^2/2$ , donde  $u_0$  indica la posición de un mínimo donde se encuentra el oscilador. Considerando un espaciado entre los mínimos del potencial a nivel atómico  $\ell_{\text{PT}} \in (0,3; 0,5)\text{nm}$  se obtiene que  $k_{\text{PT}} \in (3; 10)\text{N/m}$ . También observamos que  $v_{\mathcal{E}0} \in (5; 20)\mu\text{m/s}$ , por lo que  $\nu_{\mathcal{E}0} = v_{\mathcal{E}0}/\ell_{\text{PT}} \in (10; 70)\text{kHz}$ , donde  $\nu_{\mathcal{E}0}$  es la frecuencia con la que la masa intenta desestabilizarse. A partir de la relación entre  $\nu_{\mathcal{E}0}$ , la rigidez,  $k_{\text{PT}}$  y la masa,  $M$ , podemos estimar el valor de  $M = k_{\text{PT}}/(2\pi\nu_{\mathcal{E}0})^2$ . Obtenemos  $M \in (10^{-11}; 10^{-9})\text{kg}$ , mucho mayor a una masa atómica  $\approx 10^{-27}\text{kg}$ , i.e. que por más que el contacto sea a nivel atómico las vibraciones corresponden a un sistema más grande como es el de la punta y micro-palanca utilizados para sensar.

**Efectos de saturación** Tal como acabamos de ejemplificar para el caso de flujo térmico bidimensional, las funciones logarítmicas de fortalecimiento -genéricamente denotadas  $\log S(\mathcal{X}|\mathcal{X}_*)$ - son válidas en cierto dominio de  $\mathcal{X}$  dado que no tiene sentido físico que diverjan cuando  $\mathcal{X} \rightarrow 0$  o  $\mathcal{X} \rightarrow \infty$  ni tampoco es consistente con un gran número de resultados experimentales. Algunas de las funciones utilizadas<sup>7</sup> consideran un solo límite correctamente, sin embargo, una de las peculiaridades de los sistemas en rozamiento es la posibilidad de visitar un amplio rango de velocidad durante la dinámica; e.g. los sistemas tectónicos presentan una deriva del orden de  $\text{nm/s}$  durante el flujo micro-sísmico (deslizamiento pre-sísmico) y alcanzan una velocidad que supera los  $\text{m/s}$  durante una respuesta umbral frágil (macro-sismo). Esto nos motiva a evaluar modelos que tengan en cuenta ambos límites simultáneamente. Por otro lado, las ecuaciones constitutivas E&V originales dan cuenta de una respuesta cinética monótona con una pendiente logarítmica<sup>11</sup> controlada por  $(\alpha_{\text{EV}} - \beta_{\text{EV}})$  por lo que los efectos de saturación son fundamentales para poder modelar la naturaleza multivaluada de la respuesta cinética. Además, le prestamos particular atención a la saturación a tiempos largos en los procesos de envejecimiento,  $\log S(\theta_t \rightarrow \infty)$ , la cual no hemos visto analizada y sin embargo está presente en varias experiencias, e.g. en sistema nano aspereza-sustrato en un ambiente húmedo de sílice (sistema NASAH, Sec. 3.2) así como en simulaciones de dinámica molecular de dichos sistemas Liu & Szlufarska (2012), en contactos micrométricos hidrofílicos Bhushan (2003), sistemas milimétricos modelo de granito Walsh & Goldsby (2008) y de acero en sílice o cuarzo Yang *et al.* (2008). Una forma de lidiar con la divergencia  $\log S(\theta_t \rightarrow \infty)$ , ha sido utilizando una LeyDeAnclaje especial de manera que  $\theta^{\text{ss}}$  no diverja cuando  $v \rightarrow 0$  (Yang *et al.*, 2008). También se puede tener en cuenta límites explícitos para la variable de estado: i.e.  $\theta_< < \theta < \theta_>$ , donde las cotas  $\theta_<$  y  $\theta_>$  pueden representar respectivamente: (i) los estados líquidos y sólidos de un lubricante molecular (Carlson & Batista, 1996); (ii) la porosidad mínima y máxima de un sistema granular Noda (2016); van den Ende *et al.* (2018). De forma similar a estos dos casos, planteamos el modelo de anclajes complementarios el cual considera que los procesos de anclaje son proporcionales a la porosidad y los procesos de desanclaje son proporcionales a la densidad, resultando en una función logarítmica acotada en tres órdenes de magnitud de la velocidad de la forma  $1/(1 + \mathcal{X}/\mathcal{X}_*)$  o  $1/(1 + \mathcal{X}_*/\mathcal{X})$  (Ec. 2.20). Por otro lado, utilizamos una función de fortalecimiento logarítmico acotada inferior y superiormente, Ec. 2.15, propuesta por Snieder *et al.* (2017) para describir el efecto integrado de múltiples procesos de relajación con diferentes escalas características dentro de un rango determinado.

### Evolución de la variable de estado, $\theta$ : Leyes de anclaje generalizadas

En este modelo consideramos que el estado interno de la banda TR puede representarse mediante la densidad de zonas de contacto o estructuras de anclaje,  $\theta_{\text{pin}}$ , a partir de la cual se puede obtener un término proporcional a las fuerzas de contacto luego de integrar sobre algún recinto espacial; e.g. si integramos sobre todo el volumen de la banda TR,  $\Omega_{\text{TR}}$ , el número total de estructuras de anclaje que se oponen a las cargas externas resulta:  $n_{\text{pin}} = \int_{\text{TR}} \theta_{\text{pin}}(\vec{u}) d\Omega$ . En este contexto, la fuerza promedio ejercida sobre cada estructura de anclaje,  $\tau_{\text{pin}} := F_{\text{slip}}/n_{\text{pin}}$ , es equivalente a la tensión de corte en las zonas de contacto de un sistema puramente 2D,  $\tau_{\text{real}} := F_{\text{slip}}/\mathcal{A}_{\text{real}}$ . En este sentido, utilizamos de forma indistinta  $\mathcal{A}_{\text{real}}$  y  $n_{\text{pin}}$ . En el caso de cuantificar el estado de confinados TR en la banda TR, generalmente,  $\theta_{\text{pin}}$  puede asociarse a la densidad 3D de dichos compuestos. En el caso del agua, al aumentar su cantidad en la banda TR puede aumentar su estructura si se forman meniscos sólidos, pero su densidad es menor que la de un menisco líquido. En este caso,  $\theta_{\text{pin}}$  representa el nivel de orden o estructura en el menisco. Nos referimos a estos procesos de densificación/estructuración dentro de la banda TR como procesos de anclaje, mientras que a los procesos opuestos que disminuyen al rozamiento resultante y favorecen el deslizamiento relativo entre las superficies confinantes los llamamos procesos de flujo (correspondiente a los sumandos y restandos de la ecuación 2.5 respectivamente). En el caso de que exista más de un tipo de estructura de anclaje en un mismo recinto, este planteo indica que las densidades son aditivas.

De los distintos términos de una ecuación de balance sobre las fuerzas de contacto (Ec. 2.5), aquí consideramos únicamente las contribuciones de los procesos puramente temporales -pueden ocurrir en ausencia de deslizamiento- y los procesos originados por deslizamiento -pueden ocurrir por más que haya un cambio abrupto en el tiempo-, por lo

<sup>11</sup>Si consideramos la ecuación 2.9 con  $\log S(\mathcal{X}|\mathcal{X}_*) = \ln(\mathcal{X}|\mathcal{X}_*)$  y elegimos adecuadamente los parámetros  $\mu_*$ ,  $v_*$ , y  $\theta_*$  obtenemos:  $dF_{\text{ss}}(v)/d\ln(v) = dF_{\text{EV}}(v, \ell_{\theta}/v)/d\ln(v) = (\alpha_{\text{EV}} - \beta_{\text{EV}})$ .

que hay cuatro contribuciones (anclaje temporal o envejecimiento  $[\tau\uparrow]$ , flujo temporal  $[\tau\downarrow]$ , anclaje por deslizamiento  $[\chi\uparrow]$  y flujo por deslizamiento  $[\chi\downarrow]$ ):

$$d\theta_{\text{pin}} = g_{\tau\uparrow} dt - g_{\tau\downarrow} dt + g_{\chi\uparrow} du - g_{\chi\downarrow} du; \quad (2.19)$$

donde las demás variables de la ecuación 2.5 las consideramos como parámetros que influyen a cada uno de los coeficientes  $g$ . Para que esta ecuación describa un sistema en rozamiento se debe cumplir que, si son no nulos, los coeficientes de anclaje aumenten con la compresión,  $N_{\text{cg}}$ , y los de flujo aumenten con la carga de corte,  $F_{\text{cg}}$ ; i.e.  $g_{\tau\uparrow} \sim \mathcal{G}_{\tau\uparrow}(N_{\text{cg}})$  y  $g_{\chi\downarrow} \sim \mathcal{G}_{\chi\downarrow}(F_{\text{cg}})$ . Como casos particulares de este esquema se encuentran distintos modelos que encontramos en la literatura, e.g. la ecuación de evolución para la variable de estado que acompaña a las ecuaciones constitutivas E&V originales, **AgingLaw** presentada en la ecuación 2.11, corresponde al caso solo con el término de debilitamiento por deslizamiento y un término fortalecimiento temporal constante, i.e.  $g_{\tau\uparrow}$  no depende de  $\theta_{\text{pin}}$  y  $g_{\chi\uparrow} = g_{\tau\downarrow} = 0$ . El modelo de formación y ruptura de enlaces estocásticos e independientes corresponde al caso sin términos de deslizamiento  $-g_{\chi\uparrow} = g_{\chi\downarrow} = 0$ , e.g. modelo de Schallamach **Baumberger & Caroli (2006)**- y el modelo Prandtl-Tomlinson con efectos térmicos corresponde al caso donde los términos de deslizamiento se cancelan y no hay término de envejecimiento ( $g_{\tau\uparrow} = g_{\tau\downarrow}$  y  $g_{\chi\uparrow} = g_{\chi\downarrow} = 0$ ). El modelo cinético de transporte NASAH, propuesto en la sección 3.2 al estudiar nanocontactos, incluye los cuatro términos de la ecuación 2.19, interpretando cada uno en relación a la dinámica de moléculas de agua en un sistema NASAH.

**Modelo de anclajes complementarios** Además, consideramos que las dos variables relevantes son la densidad,  $\theta_{\text{pin}}$ , y su complemento la porosidad,  $(\theta_{\text{>}} - \theta_{\text{pin}})$ , donde  $\theta_{\text{>}}$  es la máxima densidad posible. Los términos de anclaje  $[\uparrow]$  son proporcionales a la porosidad y los términos de flujo  $[\downarrow]$  son proporcionales a la densidad:

$$d\theta_{\text{pin}} = \nu_{\uparrow} (\theta_{\text{>}} - \theta_{\text{pin}}) dt - \nu_{\downarrow} \theta_{\text{pin}} dt + \lambda_{\uparrow} (\theta_{\text{>}} - \theta_{\text{pin}}) du - \lambda_{\downarrow} \theta_{\text{pin}} du \quad \frac{\theta_{\text{ss}}(v)}{\theta_{\text{>}}} = \frac{\nu_{\uparrow} + \lambda_{\uparrow} v}{\nu_{+} + \lambda_{+} v} \quad (2.20)$$

donde  $\nu$  y  $\lambda$  son frecuencias temporales y espaciales respectivamente. Los términos en el denominador incluyen la suma de las frecuencias de anclaje más las de flujo  $[\uparrow]$ :  $\lambda_{+} = \lambda_{\uparrow} + \lambda_{\downarrow}$  y  $\nu_{+} = \nu_{\uparrow} + \nu_{\downarrow}$ . La respuesta cinética resultante depende del peso relativo de las cuatro frecuencias; más precisamente del cociente  $\tilde{\nu}/\tilde{\lambda} = \nu_{\uparrow}/\nu_{+}$ , donde  $\tilde{\nu} := \nu_{\uparrow}/\nu_{+}$  y  $\tilde{\lambda} := \lambda_{\uparrow}/\lambda_{+}$  representan el cociente entre las frecuencias de anclaje y la suma de las frecuencias de anclaje y flujo. Por otro lado,  $v_{+} := \nu_{+}/\lambda_{+} = (\nu_{\downarrow} + \nu_{\uparrow})/(\lambda_{\downarrow} + \lambda_{\uparrow})$  y  $v_{\uparrow} := \nu_{\uparrow}/\lambda_{\uparrow}$  representan escalas de velocidad determinadas por los procesos de anclaje y flujo. Si  $\tilde{\nu}/\tilde{\lambda} = 1$  hay independencia cinética, y si el cociente es menor o mayor a 1 hay fortalecimiento cinético y debilitamiento cinético respectivamente. En cada caso, dependiendo del valor de la velocidad respecto a  $v_{\uparrow}$ , se observan respuestas cinéticas tipo log (i.e.  $\theta_{\text{ss}} \propto \log(v)$ ) alrededor de  $v_{+}$ , entre  $v_{<} \approx 0.1v_{+}$  y  $v_{>} \approx 10v_{+}$ :

$$\frac{\theta_{\text{ss}}(v)}{\theta_{\text{>}}} = \tilde{\nu} \frac{1 + v/v_{\uparrow}}{1 + v/v_{+}} \quad \begin{matrix} v \ll v_{\uparrow} \\ \tilde{\lambda} \ll \tilde{\nu} \end{matrix} \quad \frac{\tilde{\nu}}{1 + v/v_{+}} \quad \text{debilitamiento cinético;} \quad (2.21)$$

$$\frac{\theta_{\text{ss}}(v)}{\theta_{\text{>}}} = \tilde{\lambda} \frac{1 + v_{\uparrow}/v}{1 + v_{+}/v} \quad \begin{matrix} v \gg v_{\uparrow} \\ \tilde{\lambda} \gg \tilde{\nu} \end{matrix} \quad \frac{\tilde{\lambda}}{1 + v_{+}/v} \quad \text{fortalecimiento cinético;} \quad (2.22)$$

$$\frac{\theta_{\text{ss}}(v)}{\theta_{\text{>}}\tilde{\lambda}} = \frac{\mu_{v0}}{1 + v/v_{+}} + \frac{1}{1 + v_{+}/v} \quad \text{con } \mu_{v0} := \tilde{\nu}/\tilde{\lambda} \quad \text{normalización } \frac{F_{\text{ss}}(v)}{F_{\infty}}; \quad (2.23)$$

En el caso en que el anclaje esté dominado por un fenómeno temporal,  $\nu_{\uparrow} \gg v\lambda_{\uparrow}$ , se observa debilitamiento cinético mientras que si el anclaje está dominado por el deslizamiento  $\nu_{\uparrow} \ll v\lambda_{\uparrow}$ , se observa fortalecimiento cinético. La condición  $v \gg v_{\uparrow}$  para observar un fortalecimiento cinético, ecuación 2.22, dice que la escala de tiempo asociada al envejecimiento,  $\mathcal{T}_{\uparrow} := 1/\nu_{\uparrow}$ , tiene que ser mayor que el tiempo que le lleva al sistema recorrer una distancia  $\ell_{\uparrow} := 1/\lambda_{\uparrow}$ , la cual se interpreta como la distancia característica del proceso de anclaje por deslizamiento. Al flujo dado por la ecuación 2.22 lo llamamos flujo de anclajes complementarios, enfatizando que la dependencia con la velocidad se origina en un término de deslizamiento, y no en un fenómeno temporal como por ejemplo, los efectos térmicos, que generan un flujo térmico.

### 2.1.2. Respuesta dúctil vs. frágil: inestabilidad cinética regulada por envejecimiento

El objetivo de esta sección es presentar y discutir un modelo dentro del marco de las ecuaciones constitutivas E&V capaz de describir una dinámica de umbrales con una fase de flujo lento estable a baja velocidad y baja carga. Lo usual es que las ecuaciones constitutivas E&V consideren los movimientos pre-sísmicos -i.e. previos a una respuesta umbral frágil (RUF), aquí llamado flujo micro-sísmico- como una dinámica transitoria, e.g. creep transitorio en la fase de

espera o recarga de un protocolo Carga-Espera-Carga (Chester & Higgs, 1992; Beeler *et al.*, 1994), o como una fase de nucleación/aceleración que precede la fase RUF o de deslizamiento (Dieterich, 1979b, 1992; Roy & Marone, 1996; Lapusta & Rice, 2003; Popov *et al.*, 2010). (Dieterich, 1992; Roy & Marone, 1996; Popov *et al.*, 2010) estudian esta nucleación en un régimen de debilitamiento cinético del rozamiento en estado estacionario,  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{ss})$ , donde el sistema es inherentemente frágil. (Dieterich, 1979b; Lapusta & Rice, 2003) utilizan inhomogeneidades espaciales que permiten un deslizamiento estable en ciertas regiones con fortalecimiento cinético, pero eventualmente ocurre una inestabilidad en alguna región con debilitamiento cinético, resultando en una respuesta frágil del sistema. En contraste, nuestra propuesta describe bajo una única ecuación la posibilidad de una fase pre-sísmica estable (respuesta dúctil) a baja velocidad junto con una fase co-sísmica inestable (respuesta frágil) a mayor velocidad, i.e.  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{ss})$  presenta un máximo. (Shimamoto, 1986; Noda & Shimamoto, 2010) modelan un máximo combinando una ley de flujo de un sistema 3D a baja velocidad (Ec. 1.16) y ecuaciones constitutivas E&V a velocidades mayores. Por otro lado, (Reinen *et al.*, 1992) consideran por separado ecuaciones constitutivas E&V para cada régimen alrededor del máximo. También se entiende que un máximo en  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{ss})$  en sistemas granulares porosos corresponde a una transición entre una fase dilatada y una no dilatada (Niemeijer & Spiers, 2006; Noda, 2016; van den Ende *et al.*, 2018). Son escasos los modelos que describen simultáneamente un máximo y un mínimo de  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{ss})$  (den Hartog & Spiers, 2013; Noda, 2016; van den Ende *et al.*, 2018), sin embargo, como muestran Shimamoto, Spiers y colaboradores es de suma importancia para estudiar sistemas tectónicos que presentan una transición dúctil-frágil al disminuir la temperatura y compresión a medida que las placas se acercan a la superficie (Shimamoto, 1986; den Hartog & Spiers, 2013; Buijze *et al.*, 2017) (Fig. 2.10).

### Modelo de anclaje espinodal E&V: Flujo térmico sobrearmortiguado con envejecimiento acotado

Como ya introdujimos en la sección 1.2.4 dedicada a caracterizar una respuesta mecánica en base a su escala de tiempo, nos interesa estudiar una dinámica sobrearmortiguada. En este caso  $\mathcal{T}_v \propto 1/\psi_v = M/N_{TR}$  es mucho menor a las demás escalas de tiempo involucradas, por lo que el sistema 2.8 se reduce a dos ecuaciones diferenciales de primer orden en las variables  $\theta_t$  y  $\mathbf{F}_{cg}$ . Utilizamos dos restricciones, una dada por la ley de flujo debido a efectos térmicos 2D (Ec. 2.25) y otra dada por una ley que vincula la cantidad de estructuras de anclaje,  $\mathcal{A}_{real}$ , con el tiempo de vida medio de los contactos,  $\theta_t$  (ecuación 2.16):

$$\begin{cases} \dot{\theta}_t &= \psi_\theta \text{ AgingLaw}(\mathbf{v}, \theta_t), \\ \dot{\mathbf{F}}_{cg} &= \psi_{cg} \text{ TasaConstante}(\mathbf{v}), \end{cases} \quad \begin{cases} \mathbf{v} &= \text{CreepFlow2D}(\mathbf{F}_{cg}/\mathcal{A}_{real}(\theta_t)), \\ \mathcal{A}_{real}(\theta_t) &= \mathcal{A}_< [1 + \beta \text{ FlogS}(\theta_t | \mathcal{T}_<; \mathcal{T}_>)]. \end{cases} \quad (2.24)$$

Además, el hecho de que la inercia sea despreciable ( $\mathcal{T}_v \rightarrow 0$ ), implica que el equilibrio de fuerzas dado por la ecuación 2.2 se alcanza ‘instantáneamente’, i.e.  $\mathbf{F}_{cg} = \mathbf{F}_{TR}$  a todo tiempo, incluso en la fase de flujo rápido. En la sección 1.2.2 discutimos que  $\mathcal{A}_{real}$  aumenta con la normal cuasi linealmente:  $\mathcal{A}_{real}(N_{TR}, \theta_t) \approx N_{TR}^m \times \mathcal{A}(\theta_t)$ . Como consecuencia, considerando que  $m \approx 1$ ,  $\mathbf{F}_{cg}/\mathcal{A}_{real} \approx \mu_{cg}/\mathcal{A}$ , donde  $\mu_{cg}$  es la carga de corte en unidades de la carga normal. Con estas consideraciones reescribimos la ley de flujo debido a creep térmico 2D y su inversa conocida como la ley de rozamiento:

$$\mathbf{v} = \text{CreepFlow2D}(\theta_t, \mu_{cg}) := v_T \sinh\left(\frac{\mu_{cg}}{\mathcal{A}_T(\theta_t)}\right), \quad (\mathbf{v} < v_{E0} \ \& \ \mu_{cg} < F_{T0}/N_{TR}); \quad (2.25)$$

$$\mu_{cg} = \text{AnclajeEspinodalEV}(\mathbf{v}, \theta_t) := \mathcal{A}_T(\theta_t) \text{ arcsinh}(\mathbf{v}/v_T), \quad \mathcal{A}_T(\theta_t) := \frac{k_b T}{\Omega_T N_{TR}} \mathcal{A}_{real}(\theta_t) \quad (2.26)$$

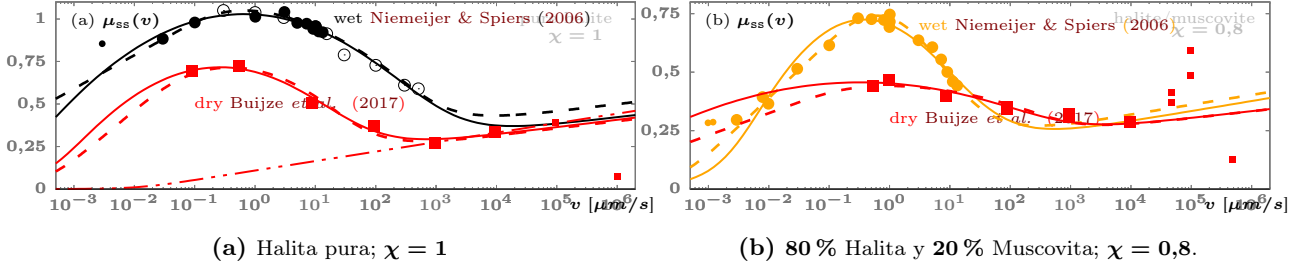
El sistema de ecuaciones 2.24, reescrito con las ecuaciones 2.25 y 2.26, presenta un punto fijo que denotamos  $(\theta_t^{ss}, \mu_{ss})$ . Cuando  $(\theta_t, \mu_{cg}) = (\theta_t^{ss}, \mu_{ss})$  se anula la evolución de las variables, i.e.  $\dot{\mu}_{cg}|_{ss} = 0$  y  $\dot{\theta}_t|_{ss} = 0$ . Esto sucede cuando  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_{cg}$  de manera que  $\theta_t^{ss}(\mathbf{v}_{cg}) = \ell_c/\mathbf{v}_{cg}$  (Ec. 2.10) y  $\mu_{ss}(\mathbf{v}_{cg}) = \text{AnclajeEspinodalEV}(\theta_t^{ss}(\mathbf{v}_{cg}), \mathbf{v}_{cg})$  (Ec. 2.26). De esta manera, el coeficiente de fricción en estado estacionario, escrito en función de  $\mathbf{v}$  resulta:

$$\mu_{ss}(\mathbf{v}_{ss}) = \alpha_T \text{ arcsinh}(\mathbf{v}_{ss}/v_T) [1 + \beta \text{ FlogW}(\mathbf{v}_{ss} | \mathbf{v}_<; \mathbf{v}_>)], \quad \alpha_T := \frac{k_b T}{\Omega_T N_{TR}} \mathcal{A}_<, \quad (2.27)$$

$$\text{FlogW}(\mathbf{v} | \mathbf{v}_<; \mathbf{v}_>) := \text{FlogS}\left(\frac{\ell_\theta}{v} \middle| \mathcal{T}_<; \mathcal{T}_>\right) = \ln\left(\frac{v_>}{v_<}\right) - \int_{v_<}^{v_>} \frac{1}{s} \exp^{-s/v} ds \approx \ln(1 + v_>/v) \quad (v_< \rightarrow 0). \quad (2.28)$$

Aquí introducimos la función  $\text{FlogW}(\mathbf{v})$  la cual decrece logarítmicamente entre los valores  $v_< := \ell_\theta/\mathcal{T}_>$  y  $v_> := \ell_\theta/\mathcal{T}_<$  definidos a partir de los límites en los cuales actúan los fenómenos de relajación (Sec. 1.2.4). El parámetro  $\alpha_T := k_b T \mathcal{A}_</\Omega_T$  es un factor de escala y no cambia la forma funcional de  $\mu_{ss}(\mathbf{v}_{ss})$ . Los parámetros relevantes son  $\beta$  y la separación entre las escalas de velocidad  $v_T$ ,  $v_<$  y  $v_>$ , las cuales suponemos que son menores a la velocidad máxima de creep,  $v_{E0}$ , la cual determina el rango de validez la ley de flujo térmico 2D (Ec. 2.25). Si  $\mathbf{v} > v_{E0}$ , esperamos una respuesta cinética supra-log (e.g. como se muestra en la región sombreada de la figura 1.5b (Bar-Sinai *et al.*, 2014))





**Figura 2.2:** Estado estacionario del coeficiente de fricción,  $\mu_{ss}$ , en función de la velocidad,  $v_{ss}$ , para sistemas granulares porosos con un tamaño de granos  $\approx 100\mu\text{m}$  y una tensión de compresión  $\sigma_{cg} \approx 5\text{MPa}$ . Se presentan dos sistemas (a) halita pura y (b) mezclas de 80 % halita y 20 % muscovita. Los cuadrados muestran sistemas secos extraídos de Niemeijer & Spiers (2006) y los círculos un sistema saturado de humedad extraído de Buijze *et al.* (2017). Las líneas punteadas y continuas son ajustes utilizando el modelo de anclaje espinodal E&V dado por la ecuación 2.27 considerando envejecimiento acotado y divergente respectivamente. En (a), la línea con doble trazo corresponde al caso sin envejecimiento considerando un aumento en la pendiente debido a un aumento en la temperatura de los contactos (ver texto). Los puntos más pequeños no son tenidos en cuenta en los ajustes debido a que se desvían de las tendencias consideradas; e.g. los puntos de máxima velocidad en las muestras secas ( $v_{ss} \approx 10^6 \mu\text{m/s}$ ) corresponden a un debilitamiento por calentamiento de los contactos.

o un calentamiento abrupto puede disminuir el rozamiento (e.g. como se muestra en la figura 2.2b para el dato de mayor velocidad en halita seca (Buijze *et al.*, 2017)).

Distinguimos dos situaciones dependiendo del valor de  $v_c/v_T$ . Si  $v_c \rightarrow 0$  o  $v_c \ll_{\ln} v_T$ ,<sup>12</sup> el envejecimiento no está acotado superiormente y el modelo se reduce al presentado por (Bar-Sinai *et al.*, 2014), donde  $\text{FlogW} \approx \ln(1 + v_>/v)$ . Si  $v_T \ll_{\ln} v_c < v_>$ , entonces se observan los efectos de la saturación del envejecimiento. Si en lugar de la función  $\text{arcsinh}$  se utiliza otra función de fortalecimiento logarítmico,  $\mu_{ss}(v_{ss})$  se comporta cualitativamente de la misma forma mientras que  $\log S(v \rightarrow 0) \rightarrow 0$  o  $\log S$  sea suficientemente pequeño cuando  $v \rightarrow v_T$ . En este trabajo comparamos resultados obtenidos con la función  $\text{arcsinh}(v/v_T)$  y con la función  $v^{1/m}$  que usualmente se utiliza como ley de flujo en sólidos 3D (Barnes, 1999). Como la ley de potencia no tiene una velocidad característica, el número de parámetros en los ajustes no cambia, i.e. se usa  $m$  en lugar de  $v_T$ .

### Naturaleza multivaluada o espinodal de $\mu_{ss}(v_{ss})$

Un sistema sin envejecimiento se modela fijando  $\beta = 0$  o con  $v_>/v_c = 1$ . En este caso, el rozamiento en estado estacionario es descrito puramente por flujo térmico:  $\mu_{ss}(v|\beta = 0) = \mu_{ss}(v|v_c = v_>) = \alpha_T \text{arcsinh}(v/v_T)$ . Cuando  $v > v_T$ ,  $\mu_{ss}(v)$  presenta un fortalecimiento logarítmico con pendiente  $\alpha_T := (k_b T \mathcal{A}_c)/(\Omega_T N_{TR})$  (ver la línea punteada proporcional a  $\tau_{\text{real}}(v)$  en la figura 2.1b). Al fijar el ancho del régimen de envejecimiento,  $v_>/v_c > 1$ , se forman un máximo y un mínimo local en  $\mu_{ss}(v_{ss})$  al aumentar la intensidad del envejecimiento,  $\beta$  (Fig. 2.1b). Las velocidades en las que ocurren las denotamos  $v_c^{\text{th}}$  y  $v_m$  respectivamente, y se encuentran dentro del dominio en que la función  $\text{FlogW}(v)$  cambia significativamente ( $0.1 \times v_c \lesssim v \lesssim 10 \times v_>$ ). Fuera de este rango,  $\text{FlogW}(v)$  satura y  $\mu_{ss}(v)$  es controlado exclusivamente por los efectos térmicos. Si  $v > v_m$ ,  $\text{FlogW}(v) = 0$  y consecuentemente el envejecimiento no afecta al rozamiento a velocidades tan altas (tiempos de vida cortos). En consecuencia,  $\mu_{ss}(v > v_m|\beta > 0)$  es el mismo que  $\mu_{ss}(v|\beta = 0)$ . El valor umbral del máximo,  $\mu_{ss}^{\text{th}}$ , que ocurre a la velocidad  $v_c^{\text{th}}$ , no solo aumenta con  $\beta$  (Fig. 2.1b) sino también con  $v_>/v_c$  (considerando  $v_T \ll_{\ln} v_c$ , Fig. 1.5b), y  $v_>/v_T$  (considerando  $v_c \ll_{\ln} v_T$ );<sup>13</sup> i.e. cuanto mayor es la separación de las escalas de velocidad, mayor es el pico. Esto se entiende al considerar que en un mayor rango de velocidad los procesos de envejecimiento tienen más tiempo para fortalecer a la banda TR. A continuación discutimos cómo la forma de  $\mu_{ss}(v)$  es afectada por las condiciones de envejecimiento intenso, tanto acotado como no acotado -correspondiente a los límites  $v_T \ll_{\ln} v_c$  y  $v_c \ll_{\ln} v_T$  respectivamente- así como el caso de envejecimiento débil.

**Máximo asimétrico debido a envejecimiento acotado superiormente** En la figura 1.5b se observa que cuando  $\beta$  y  $v_c/v_T$  son altos, el máximo de  $\mu_{ss}(v)$  es asimétrico. A baja velocidad ( $v_T < v < v_c^{\text{th}}$ ) hay un suave fortalecimiento logarítmico con pendiente  $\alpha_0 := \alpha_T (1 + \beta \ln(v_>/v_c))$ . En este régimen, el envejecimiento alcanza su límite máximo, i.e. satura con  $\text{FlogW} = \ln(v_>/v_c)$ . A mayor velocidad ( $v_c^{\text{th}} < v < v_m$ ) hay una caída más abrupta. Dicha asimetría se observa en experimentos con arenisca y en polvo de serpentinita (Fig. 1.10b), y mezclas de salmuera con muscovita (Fig. 2.2), la cual según el modelo está originada por la saturación de los

<sup>12</sup>Utilizamos el símbolo  $\ll_{\ln}$  para enfatizar que es una comparación en escala logarítmica de las variables comparadas, e.g.  $v_c \ll_{\ln} v_T \equiv \ln(v_c) \ll \ln(v_T)$ .

<sup>13</sup>e.g. al comparar los parámetros obtenidos del ajuste a los datos de indio/acero (Burwell & Rabinowicz, 1953) y a los de halita (Shimamoto, 1986) se observa que los dos sistemas presentan valores similares de  $\alpha_T$ ,  $\beta$  y  $v_T$  pero cocientes  $v_>/v_T$  muy diferentes. Esto resulta en un mayor  $\mu_{ss}^{\text{th}}$  para los contactos de indio/acero (Fig. 1.10).



procesos de envejecimiento. Sin embargo, como analizamos en la sección 3.1 para la muestra de arenisca, también es posible describirlo mediante un flujo de anclajes complementarios, donde es más relevante un proceso de anclaje por deslizamiento que un envejecimiento. De hecho, en serpentinita, si tomamos  $\ell_\theta \approx 1\mu\text{m}$  como reportan (Reinen *et al.*, 1992) y además utilizamos el valor  $v_\lt = 0,1\mu\text{m/s}$  extraído del ajuste a los datos con la ecuación 2.27, se puede estimar una escala máxima para los procesos de envejecimiento en serpentinita:  $\mathcal{T}_\gt := \ell_\theta/v_\lt \approx 10\text{s}$ . Este valor puede ser comprobado fácilmente al medir la dependencia del umbral de rozamiento con el tiempo de espera,  $t_{\text{esp}}$ , en un protocolo Carga-Espera-(Re)Carga. Estos experimentos los realizaron Niemeijer & Spiers (2006) para el sistema granular de salmuera con muscovita presentado en la figura 2.2b. No observaron una saturación de envejecimiento hasta valores de  $t_{\text{esp}} = 6000\text{s}$ . Si el máximo local de  $\mu_{\text{ss}}(v_{\text{ss}})$  -que ocurre a  $v_\zeta^{\text{th}} \approx 1\mu\text{m/s}$ - se debe a la saturación de un proceso de envejecimiento entonces  $\ell_\theta$  debería ser mayor a  $v_\zeta^{\text{th}} \times t_{\text{esp}} = 6\text{mm}$ . Niemeijer *et al.* (2010) obtienen en el mismo tipo de sistema  $\ell_\theta \in (0,1; 25)\text{mm}$ , sugiriendo que por encima de  $6000\text{s}$  el pico de rozamiento no debería aumentar con  $t_{\text{esp}}$ . Encontramos que el máximo asimétrico puede ser ajustado por una ley de potencia en lugar de **arcsinh**, i.e. usando  $\mu_{\text{ss}}(v) = \alpha_T v^{1/m} (1 + \beta \text{FlogW}(v))$  en lugar de usar la ecuación 2.27. La mayor diferencia entre ambas funciones tipo  $\log S(v)$  es que la ley de potencia predice la misma pendiente al graficar  $\log(\mu_{\text{ss}})$  vs.  $\log(v_{\text{cg}})$  en las dos ramas de fortalecimiento cinético mientras que la función **arcsinh** tiene una pendiente  $\alpha_0$  si  $v < v_\zeta^{\text{th}}$  y otra pendiente  $\alpha_T$  si  $v > v_m$  al graficar  $\mu_{\text{ss}}$  vs.  $\log(v_{\text{cg}})$ . No conocemos mediciones que simultáneamente muestren ambos regímenes con suficientes datos para poder distinguir entre estas dos leyes. El hecho de que se necesiten valores muy altos del exponente  $m$  sugieren que la función **arcsinh** describe mejor a los sistemas en rozamiento, al menos a temperatura ambiente. Esto concuerda con el análisis que realizamos sobre los experimentos en alta temperatura de confinados de halita figura 2.3c.

**Máximo simétrico debido a flujo térmico** A medida que  $v_\lt$  disminuye a partir de  $v_\gt$  (el rango de escalas de los procesos de envejecimiento aumenta)  $\mu_{\text{ss}}^{\text{th}}$  aumenta y  $v_\zeta^{\text{th}}$  disminuye. A medida que  $v_\lt$  se acerca a  $v_T$  y toma valores más chicos, la forma del máximo se vuelve simétrica. Además,  $\mu_{\text{ss}}^{\text{th}}$  y  $v_\zeta^{\text{th}}$  alcanzan un valor constante que no dependen de  $v_\lt$ . Estos valores se pueden estimar a partir de la ecuación 2.27 en el límite  $v_\lt \ll_{\ln} v_T \ll_{\ln} v_\gt$ :  $\mu_{\text{ss}}^{\text{th}} \approx \frac{\alpha_T}{4\beta} (1 + \beta \log(2v_\gt/v_T))^2$  y  $v_\zeta^{\text{th}} \approx \sqrt{v_T v_\gt \exp(1/\beta)/2}$ . En la figura 1.10a observamos una forma simétrica de  $\mu_{\text{ss}}(v_{\text{ss}})$  alrededor de  $v_\zeta^{\text{th}}$  en un sistema de acero sobre indio (Burwell & Rabinowicz, 1953) y en un sistema hielo sobre granito (Barnes *et al.*, 1971) (a una temperatura de  $-12^\circ\text{C}$ ). A temperatura ambiente, el indio es un metal muy blando donde la deformación plástica de las asperezas micrométricas se deforman fácilmente debido a efectos térmicos. Por otro lado, a  $-12^\circ\text{C}$  el hielo está suficientemente cerca de la temperatura de fusión de manera que es esperable que efectos térmicos estén presentes.

**Independencia cinética** En la figura 1.5b vemos que bajos valores de  $\beta$  muestran que la región de debilitamiento cinético se aplanan, i.e.  $\mu_{\text{ss}}(v) \simeq \mu_{\text{ss}}^{\text{th}}$  en el rango  $[v_\zeta^{\text{th}} : v_m]$ . Esta es una observación muy común, e.g. en nano y micro contactos con lubricantes hidrofóbicos sólidos (Bhushan, 2003). A nivel microscópico, normalmente se entiende a partir del modelo Prandtl-Tomlinson atómico (Persson *et al.*, 2003). A nivel fenomenológico, las ecuaciones constitutivas E&V originales predicen que cuando  $\alpha_{\text{EV}} = \beta_{\text{EV}}$  en la ecuación 2.9 la respuesta cinética se puede volver independiente de la velocidad. Esto se entiende a partir de una competencia entre un proceso de anclaje y un proceso de flujo, los cuales en el modelo propuesto corresponden a envejecimiento y flujo térmico, inducidos por cargas normales y de corte respectivamente. El rango de la región de independencia cinética disminuye a medida que  $v_\lt$  se acerca a  $v_\gt$ ; i.e. a medida que el el rango de escalas que participan del envejecimiento disminuye.

### Transición dúctil-frágil cinética: flujo lento de anclajes envejecidos

Una de las propuestas más radicales de este modelo es la existencia de un régimen dúctil estable a velocidades suficientemente bajas que precede a un régimen frágil, potencialmente inestable, a mayor velocidad. Como enfatizamos al analizar la ecuación 1.3, el régimen dúctil se manifiesta cuanto mayor es la escala de tiempo de observación, cuanto mayor es la precisión con la que se miden los deslizamientos o cuanto mayor es la temperatura o fuerza estocástica que caracteriza el flujo térmico. A velocidades menores que  $v_\zeta^{\text{th}}$ , distinguimos tres subregímenes dominados por efectos térmicos pero con distintas características.

**Flujo líquido** Si bien es poco común en sistemas sólidos, dos superficies confinantes cargadas lentamente pueden presentar una respuesta líquida en el sentido de que se deslizan ante cargas arbitrariamente pequeñas, e.g. Fig. 1.10 (Burwell & Rabinowicz, 1953; Barnes *et al.*, 1971). Esta fenomenología, descrita en la sección 1.2.4 para un sistema lubricado (Figs. 1.2 y 1.4) y para los sistemas EMD con efectos térmicos (Fig. 3.12), es reproducida por el modelo para cualquier elección de los parámetros ya que los efectos térmicos incluyen la posibilidad de saltos hacia atrás a tensiones muy bajas, de manera que  $\mu_{\text{ss}}(v_{\text{ss}}) \rightarrow 0$  si  $v \ll_{\ln} v_T$ . Además, si la escala de velocidad que caracteriza la saturación de los procesos de envejecimiento es suficientemente alta ( $v_\lt \gg_{\ln} v_T$ ),  $\mu_{\text{ss}}(v_{\text{ss}})$  se anula linealmente y se puede definir una viscosidad Newtoniana:  $d\mu_{\text{ss}}/dv|(v \rightarrow 0) = (\alpha_T/v_T)[1 + \beta \log(v_\gt/v_\lt)]$ .

Esta ecuación muestra que los procesos de envejecimiento afectan a la viscosidad de la banda TR. Si no se considera una saturación de los procesos de envejecimiento ( $v_{<} \ll_{\ln} v_T$ ) se obtiene una divergencia logarítmica en la viscosidad:  $d\mu_{ss}/dv(v \rightarrow 0) = (\alpha_T/v_T)[1 + \beta \log(v_{>}/v)]$ . Si bien un flujo lineal debido a efectos térmicos ha sido extensamente analizado en el flujo 3D de fluidos estructurales (Barnes, 1999), su análogo en sistemas en rozamiento (considerados como sólidos 2D (L. Bureau *et al.*, 2002; Baumberger & Caroli, 2006)) todavía no ha sido explorado.

**Flujo logarítmico o de potencia** A tensiones mayores, aún menor que el umbral estacionario,  $\mu_{ss}^{th} := \mu_{ss}(v_{<}^{th})$  ( $0,1 \lesssim \mu_{ss} \lesssim 0,5$  para la curva oscura punteada en la figura 1.5b), resulta más sencillo medir la respuesta dúctil de la banda TR, e.g. mediante protocolos a tensión constante (Burwell & Rabinowicz, 1953; Barnes *et al.*, 1971) o experimentos de relajación con cargas elásticas (Heslot *et al.*, 1994; Dieterich, 1979a; Chester & Higgs, 1992; Marone, 1998a; Carpenter *et al.*, 2016). En el último caso, la posición promedio de la banda TR,  $u$ , aumenta a valores fijos del punto de carga,  $u_{cg}$ , i.e.  $\mu_{cg} \propto (u_{cg} - u)$  disminuye con el creep transitorio de la banda TR. El tiempo que tarda en alcanzar un flujo estable se reduce significativamente cuando se aumenta la temperatura. Más adelante, discutimos mediciones de alta temperatura en muestras de halita que manifiestan flujo estable logarítmico o de potencia característico de este régimen.

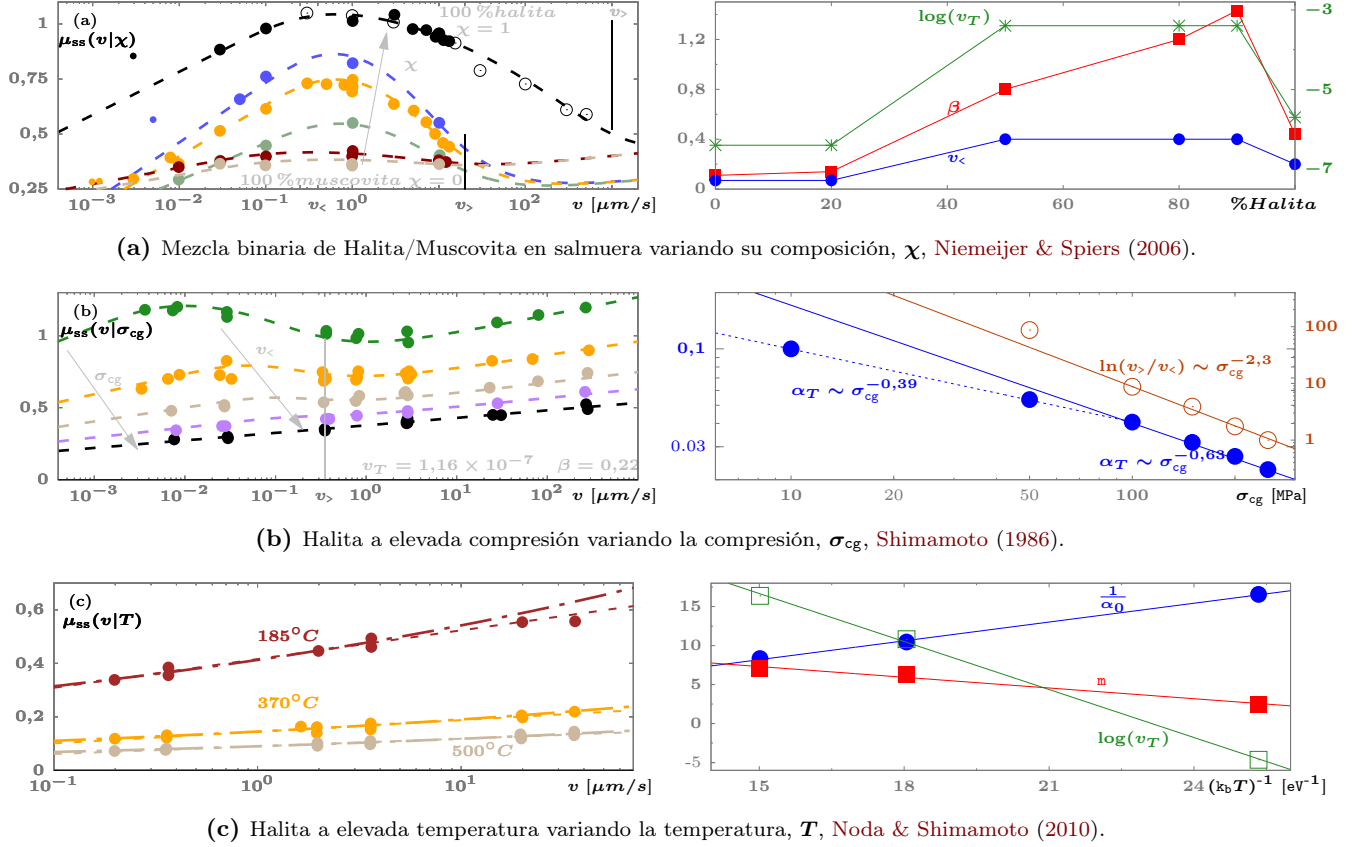
**Flujo acelerado** Cerca de alcanzar la tensión umbral a partir de la cual comienza la fase de flujo rápido o deslizamiento ( $0,5 \lesssim \mu_{ss} \leq \mu_{ss}^{th}$  para la curva oscura punteada en la figura 1.5b), experimentos muestran una etapa de flujo acelerado (Ben-David *et al.*, 2010; Popov *et al.*, 2010; Hedayat *et al.*, 2018). Esta fenomenología es descrita por el modelo al considerar que cuando  $\mu_{ss} \lesssim \mu_{ss}^{th}$ , un aumento lineal en la carga,  $\delta F_{cg}$ , aumenta el orden de magnitud de la velocidad de equilibrio, i.e. la susceptibilidad cinética,  $\chi_v := \delta v / \delta F_{cg}$ , aumenta significativamente, tanto mayor cuanto más cerca se este del umbral.

### Transición dúctil-frágil cinética: aplicación al flujo de halita

Shimamoto, Spiers y colaboradores han estudiado extensamente el flujo de capas delgadas de halita granular (NaCl) simulando el flujo de fallas de cuarcíticas para entender la transición dúctil-frágil que ocurre al acercarse a la superficie de la corteza terrestre Shimamoto (1986); Noda & Shimamoto (2010); den Hartog & Spiers (2013); Noda (2016); Buijze *et al.* (2017); van den Ende *et al.* (2018). En esta sección aplicamos el modelo a sus experimentos donde reportan el coeficiente de fricción,  $\mu_{ss}(v_{ss}|\vec{\chi}_*)$ , bajo diferentes condiciones de compresión,  $\sigma_{cg}$ , temperatura,  $T$ , mezcla binaria de halita con muscovita,  $\chi$ , con o sin humedad saturada.

**Halita seca vs. húmeda a baja carga y baja temperatura** En la figura 2.2 presentamos ajustes con la ecuación 2.27 en los casos de envejecimiento acotado o divergente (líneas punteadas o continuas respectivamente), tanto para las mediciones de halita pura,  $\chi = 1$  (Fig. 2.2a) como para las mezclas con 20 % muscovita,  $\chi = 0,8$ , (Fig. 2.2b). Para mejorar el ajuste de las muestras secas (húmedas), excluimos los puntos de alta (baja) velocidad (indicados con cuadrados y círculos de menor tamaño, respectivamente). El proceso de ajuste realizado es el siguiente. Primero ajustamos con envejecimiento divergente a los datos de halita pura y seca medidos por Buijze *et al.* (2017) (línea roja sólida). Obtenemos  $\vec{\chi}_*^{fit} = \{\alpha_T; \beta; v_T; v_{<}; v_{>}\} = \{0,0186, 0,85, 6,2 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}, v_{<} \ll v_T, 66 \mu\text{m/s}\}$ . Después, usamos los parámetros obtenidos como condiciones iniciales de los ajustes a los datos presentados por Niemeijer & Spiers (2006); Niemeijer *et al.* (2010) correspondiente a muestras de halita pura<sup>14</sup> (línea negra sólida). Obtenemos  $\vec{\chi}_*^{fit} = \{0,0179; 0,66; 1,1 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}; v_{<} \ll v_T; 1640 \mu\text{m/s}\}$ . En ambos casos, para halita pura húmeda y seca, no podemos distinguir una mejora significativa entre el modelo con envejecimiento acotado o divergente (líneas sólidas y punteadas respectivamente). Al comparar  $\vec{\chi}_*^{fit}$  para halita pura húmeda y seca concluimos que la principal diferencia es el mayor valor de  $v_{>}$  en el caso de halita pura húmeda. Ya que los efectos del envejecimiento en halita están dominados por procesos de compactación Niemeijer & Spiers (2006, 2007); Niemeijer *et al.* (2010, 2012); Noda (2016); van den Ende *et al.* (2018), un mayor valor de  $v_{>}$  sugiere un mayor valor de la máxima dilatación posible obtenida cuando hay agua en la banda TR. En contraste, cuando hay muscovita ( $\chi = 0,8$ , Fig. 2.2b) el modelo predice un menor valor de  $v_{>}$  en una banda TR húmeda. Obtenemos  $\vec{\chi}_*^{fit} = \{0,0187; 1,36; 3,5 \times 10^{-3} \mu\text{m/s}; v_{<} \ll v_T; 36 \mu\text{m/s}\}$  para la muestra húmeda y  $\vec{\chi}_*^{fit} = \{0,0127, 0,27, 7,4 \times 10^{-6} \mu\text{m/s}, v_{<} \ll v_T, 815 \mu\text{m/s}\}$  para la muestra seca. Esto sugiere que la humedad y la muscovita aglutinan a la banda TR cuando están juntas y disminuyen la máxima dilatación posible comparada con el sistema seco. Por lo tanto, la mayor fricción que presentan las muestras húmedas en la figura 2.2 tienen diferente origen. Por un lado, en la muestra de halita pura ( $\chi = 1$ ),  $\mu_{ss}$  aumenta en presencia de agua debido al amplio rango de escalas en las que actúan los procesos de envejecimiento. Por otro lado, cuando  $\chi = 0,8$ , el umbral cinético,  $\mu_{ss}^{th}$ , aumenta en presencia de agua debido a una mayor intensidad de

<sup>14</sup>Los círculos vacíos corresponden a los datos de Niemeijer *et al.* (2010) con un corrimiento vertical de 0.14 de manera que se solapen con los valores de  $\mu_{ss}$  de Niemeijer & Spiers (2006) (círculos llenos) en el rango de velocidades donde coinciden. Consideramos que este pequeño corrimiento es posible dado que las condiciones experimentales son muy similares.



**Figura 2.3:** Datos experimentales sobre el flujo de halita (tamaño de grano  $\approx 100\mu\text{m}$ ) ajustado con el modelo de anclaje espinodal E&V con envejecimiento acotado. (Izquierda) Coeficiente de fricción,  $\mu_{ss}$ , en función de la velocidad,  $v_{ss}$ , en estado estacionario. Datos extraídos de las referencias mencionadas en cada caso. (Derecha) Parámetros de los ajustes en los respectivos paneles de la izquierda. En (a) la fracción de halita en una mezcla binaria con muscovita,  $\chi$ , aumenta en la dirección de la flecha:  $\{0; 0,22; 0,5; 0,8; 0,9; 1\}$ . En (b) la tensión de compresión,  $\sigma_{cg}$ , aumenta en la dirección de la flecha:  $\{50; 100; 150; 200; 250\}$  MPa. En este caso,  $v_T$ ,  $v_>$  y  $\beta$  no cambian con  $\sigma_{cg}$ .  $v_>$  se muestra con una línea vertical.  $v_T$  se fija en el valor obtenido del ajuste con mayor  $\sigma_{cg}$ .  $v_>$  y  $\beta$  se fijan en el máximo valor posible que de un ajuste razonable a todas las curvas.  $v_<$  aumenta en la dirección de la flecha e iguala a  $v_>$  cuando  $\sigma_{cg} = 250\text{MPa}$ . (c) Ajustes de la forma  $v = v_T \mu_{ss}^m \exp(\mu_{ss}/\alpha_0)$  (línea punteada en trazos cortos, Ec. 2.29) y comparamos con la ley de potencia  $v = v_T \mu_{ss}^m$  con  $m = 8,46$  (línea de trazos largos y cortos) utilizada originalmente por Noda & Shimamoto (2010). En este rango de velocidad solo se puede apreciar una diferencia a temperatura baja y alta velocidad. A partir de los ajustes con la ecuación 2.29 graficamos la inversa de la pendiente en escala logarítmica  $1/\alpha_0 := \frac{\sigma_{cg}}{\tau_0} \frac{A_{geo}}{A_c} / \log(v_>/v_<)$ , el exponente  $m$  y  $\log(v_T)$  como función de  $1/(k_b T)$ .

los procesos de envejecimiento,  $\beta$ , i.e. agregar agua a una mezcla de halita y muscovita incorpora un proceso de envejecimiento más intenso exclusivamente relacionado con la presencia de agua y muscovita.

**Limitaciones del modelo a baja velocidad y baja temperatura** Los datos de baja velocidad mostrados con círculos pequeños en las figuras 2.2 y 2.3a indican que la fricción alcanza un régimen de independencia cinética en el límite de  $v \rightarrow 0$ . Esto es consistente con los ajustes a los experimentos de serpentinita y arenisca los cuales muestran valores de  $v_T$  extremadamente bajos (Fig. 1.10).<sup>15</sup> Dado que se observa un fortalecimiento cinético logarítmico si  $v < v_<^{\text{th}}$ , consideramos que los efectos térmicos están presentes para cargas suficientemente grandes ( $F_{cg} \lesssim F_{ss}^{\text{th}}$ ); sin embargo, valores tan pequeños de  $v_T$  indican que los saltos térmicos no ocurren cuando la carga es demasiado pequeña. En la práctica, esto significa que existe un umbral de carga por debajo del cual el sistema permanece estático, independientemente de cuánto tiempo se aplique la carga. Este umbral corresponde al umbral de la transición de desanclaje descrito por la ecuación 1.2. Este es un aspecto para incorporar al modelo de anclaje espinodal E&V.

**Limitaciones del modelo a alta velocidad y alta temperatura** Cuando la velocidad es suficientemente alta, la temperatura del sistema aumenta una cantidad  $\Delta T$ . Por ejemplo, para los datos de halita seca presentados en la figura 2.2, Buijze *et al.* (2017) estiman que a  $10^4$  y  $10^5 \mu\text{m/s}$ ,  $\Delta T \approx 30^\circ\text{C}$ , y a  $10^6 \mu\text{m/s}$ ,  $\Delta T \approx 500^\circ\text{C}$  (asumiendo que el calor en la banda TR difunde hacia las paredes de las superficies confinantes. El aumento de  $30^\circ\text{C}$

<sup>15</sup>e.g. en arenisca se obtiene  $v_T \approx 10^{-26} \mu\text{m/s}$ , lo que significa que le llevaría más que la edad del universo desplazarse un nanómetro. Notar que estos valores de  $v_T$  son consistentes con las simulaciones presentadas por Müser (2011), donde  $T = 0,01$  corresponde a una temperatura ambiente.

en temperatura aumenta el valor de  $\alpha_T$ , i.e. hay un régimen de fortalecimiento por temperatura comparado con el valor de  $\alpha_T$  obtenido en el ajuste a temperatura ambiente (lineas sólidas y punteadas). Del ajuste lineal de  $1/\alpha_0$  vs.  $(k_b T)^{-1}$  realizado a mediciones de alta temperatura de halita pura (Fig. ??) estimamos que  $\alpha_T$  debería aumentar en 0,0056 cuando  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ . Utilizando  $\alpha_T = 0,0186 + 0,0056$  mejora el ajuste a la rama de fortalecimiento cinético de  $\mu_{ss}(v_{ss})$  entre  $10^3$  y  $10^5 \mu\text{m/s}$  (linea punteada con doble trazo en la figura 2.2a).

**Sistemas granulares porosos con silicatos a baja carga y baja temperatura** En la figura 2.3a, los círculos llenos son datos reportados por Niemeijer & Spiers (2006) correspondientes a  $\mu_{ss}(v_{ss}|\chi)$  para diferentes mezclas de halita y muscovita (con diámetros equivalentes de  $100\mu\text{m}$  y  $13\mu\text{m}$  respectivamente), con agua saturada a presión atmosférica, temperatura ambiente y una compresión  $\sigma_{cg} = 5\text{MPa}$ . Un color diferente se le asigna a cada muestra binaria que varía en la dirección de la flecha desde 100 % muscovita ( $\chi = 0$ ) hasta 100 % halita ( $\chi = 1$ ) en la secuencia: {20/80; 50/50; 80/20; 90/10}. Estos datos muestran como al aumentar la fracción de halite,  $\chi$ , aumenta el pico del máximo en la respuesta cinética (denotado  $F_{ss}^{th}$  o  $\mu_{ss}^{th} := F_{ss}^{th}/N_{cg}$ ). Las líneas punteadas corresponden a ajustes utilizando la ecuación 2.27 manteniendo  $\alpha_T = 0,179$  como se utilizó en la figura 2.2a para los datos de halita pura húmeda. Encontramos ajustes razonables al mantener constante  $v_>$  sobre todas las mezclas con excepción del caso de halita pura donde se necesita un valor mucho mayor (indicado por una línea negra vertical en  $v_> 20\mu\text{m/s}$  y  $v_> = 1000\mu\text{m/s}$ ). En la figura 2.3a presentamos la dependencia de los demás parámetros de los ajustes,  $v_<$ ,  $v_T$  y  $\beta$  con el porcentaje de halita,  $\chi$ . Remarcamos que la única diferencia entre las series de  $\chi = \{0,5; 0,8; 0,9\}$  es que la intensidad del envejecimiento,  $\beta$  aumenta casi linealmente con  $\chi$ . Por lo tanto, el modelo cuantifica el conocido decremento de  $\beta$  con el contenido de filosilicato. El cambio abrupto de  $\beta$  y  $v_>$  al agregar una pequeña cantidad de muscovita sugiere que los procesos de envejecimiento son diferentes con y sin muscovita.

**Halita altamente pre-compactada a alta carga y baja temperatura** En la figura 2.3b presentamos la respuesta cinética de halita sintética a diferentes compresiones,  $\sigma_{cg}$ , reportada por Shimamoto (1986). Cuando la compresión es máxima,  $\sigma_{cg} = 250\text{MPa}$ , existe un fortalecimiento cinético logarítmico en todo el rango de velocidad estudiado (o una ley de potencia  $v = v_T \mu_{ss}^m$  con exponente  $m = 17,3$ ) por lo que consideramos que en este caso no existe envejecimiento y  $v_< = v_>$ . Al disminuir la compresión desde 250MPa hasta 50MPa, surge un comportamiento espinodal con un máximo a baja velocidad y un mínimo a mayor velocidad. Realizamos ajustes de  $\mu_{ss}(v|\sigma_{cg})$  utilizando la ecuación 2.27 para cada  $\sigma_{cg}$ . A partir del ajuste de  $\sigma_{cg} = 250\text{MPa}$  extraemos el valor de  $v_T$  que utilizamos en el resto de los ajustes. Encontramos que  $\beta = 0,22$  y  $v_> = 0,35\mu\text{m/s}$  son los máximos valores posibles de  $\beta$  y  $v_>$  que dan ajustes razonables en todas las series de  $\sigma_{cg}$ . En estos experimentos (y para un valor de  $\sigma_{cg} = 10\text{MPa}$  que aquí no mostramos),  $v_<$  y  $v_>$  son mucho menores que los valores observados para las muestras de halita y halita/muscovita a 5MPa presentados en la figuras 2.2 y 2.3a. Consideramos que se debe a la alta pre-compactación a 200MPa realizada por Shimamoto (1986). Este alto valor inicial de  $\sigma_{cg}$  aumenta la densidad del sistema granular y en consecuencia aumenta la máxima compactación posible, la cual se obtiene a baja velocidad (asociada con  $v_<$ ). Dado que una alta pre-compactación también induce una alta deformación plástica de los granos, reduciendo su tamaño medio, la máxima porosidad asociada a  $v_>$  también disminuye. Hay dos parámetros que dependen de  $\sigma_{cg}$ :  $v_<$  y  $\alpha_T$ . En la figura 2.3b mostramos en escala log-log gráficos de  $\alpha_T$  y  $\ln(v_>/v_<)$  vs.  $\sigma_{cg}$ . Cuando  $\sigma_{cg} > 100\text{MPa}$  encontramos leyes de potencia con exponentes  $-0,63$  y  $-2,3$  respectivamente. Dado que  $\alpha_T \propto \mathcal{A}_c/\sigma_{cg}$  concluimos que el mínimo área de contacto crece con  $\sigma_{cg}^{0,37}$ . Por debajo de 100MPa, encontramos que  $\mathcal{A}_c \propto N_{TR}^{0,61}$ .

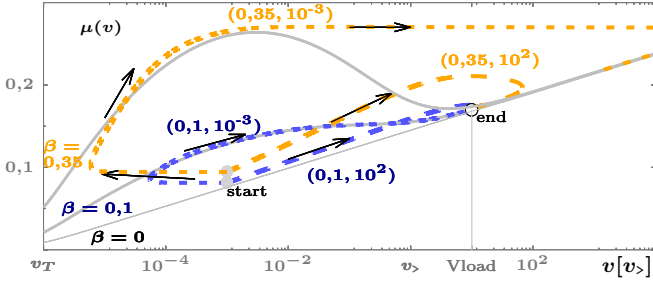
**Halita en alta temperatura y carga moderada** En la figura 2.3c presentamos la respuesta cinética de halita comprimida a  $\sigma_{cg} = 39,2\text{MPa}$  reportados por Noda & Shimamoto (2010), quienes fitean una ley de potencia  $v = v_T \mu_{ss}^m$  con  $m = 8,46$  (línea de trazos largos y cortos). En un rango limitado de carga y velocidad, valores altos de  $m$  son difíciles de distinguir de un fortalecimiento cinético logarítmico con pendiente constante. Sin embargo, la pendiente observada en la figura 2.3c disminuye con la temperatura, en contraposición directa con la predicción  $\alpha_0 \propto T$  que se deduce de la ecuación 2.25. En la figura 2.3c combinamos una ley de potencia con una ley logarítmica para describir el flujo<sup>16</sup> (línea punteada):

$$v = v_T \mu_{ss}^m \exp(\mu_{ss}/\alpha_0). \quad (2.29)$$

En la figura 2.3c mostramos la dependencia de los parámetros  $\alpha_0$ ,  $v_T$  y  $m$  con la temperatura,  $T$ . Obtenemos que  $\alpha_0 \propto T$ ,  $v_T \propto -\delta\mathcal{E}/T$  y  $m \propto -1/T$ . Del ajuste lineal de  $m$  vs.  $1/T$  obtenemos  $m = 0$  a  $T \approx 100^\circ\text{C}$ . Encontramos razonable considerar que debajo de esta temperatura  $m$  se mantenga nulo, lo cual indica que a temperatura ambiente la respuesta cinética es descrita por un flujo logarítmico y no de potencia. Este análisis sugiere que la ley de fricción del modelo de anclaje espinodal E&V es válida hasta una dada temperatura por encima de la cual se debe

<sup>16</sup>Noda & Shimamoto (2010) muestran que a  $185^\circ\text{C}$ , el sistema presenta un máximo en  $\mu_{ss}(v_{ss})$  (ver los dos últimos datos de alta velocidad) por lo que asumimos que este régimen de alta temperatura corresponde a la fase de flujo lento con  $v_{ss} < v_{ss}^{th}$ . Dado que  $v_{ss} < v_{ss}^{th}$ , y considerando que las mediciones de halita a temperatura ambiente presentadas en la figura 2.2 pueden ser interpretadas utilizando el modelo con envejecimiento acotado ( $v_T \ll_{\ln} v_<$ ), concluimos que esta pendiente logarítmica corresponde a  $\alpha_0$  y no a  $\alpha_T$ .





**Figura 2.4:** Evolución inicial del modelo de anclaje espinodal E&V (Ec. 2.24) indicada por las flechas en el plano fricción vs. velocidad,  $\mu(v)$ . Comienza en el círculo lleno ('inicio') que cumple con las condiciones iniciales 2.30:  $v(0) = 10^{-4}v_{cg}$ ,  $\theta_t(0) = \mathcal{T}_c := \ell_\theta/v$  y  $\mu_{cg}(0) = \mu(v(0), \theta_t(0))$ . Finaliza en el círculo vacío ('fin') determinado por la velocidad de la carga,  $v_{cg}$ , y la ecuación de estado estacionario 2.27 para  $\mu_{ss}$  en el caso de envejecimiento divergente (líneas sólidas). Se muestra un envejecimiento débil en azul ( $\beta = 0,1$ ) y uno fuerte en amarillo ( $\beta = 0,35$ ). En cada caso, se muestra en líneas punteadas cortas el límite cuasiestático ( $\gamma = 10^{-3}$ ) y en líneas punteadas largas una carga rápida y transitoria ( $\gamma = 10^2$ ). Cada curva punteada muestra los valores de  $(\beta, \gamma)$ . Los parámetros fijos son:  $v_T = 10^{-6}v_>$ ,  $v_c \ll v_T$ ,  $v_{cg} = 10v_>$ , y  $\alpha_T = 0,01$ .

considerar que la tensión de corte aumenta la frecuencia de saltos del proceso de activación térmica,  $\nu_{\mathcal{E}0}$ . Obtenemos que a temperatura ambiente  $\alpha_0 \approx 0,03$  y  $\delta\mathcal{E} = 1\text{eV}$ , los cuales son valores razonables comparados con  $\alpha_0 = 0,02$  obtenidos para halita pura por Niemeijer & Spiers (2006); Buijze *et al.* (2017) (Fig. 2.2) y  $\delta\mathcal{E} = 2\text{eV}$  utilizando una ley de potencia pura por Noda & Shimamoto (2010).

### Carga de una banda TR 'estática'/anclada

Hasta ahora hemos descrito el límite de baja velocidad del estado estacionario de nuestro sistema dinámico, caracterizado por el valor de fricción que se obtiene a tiempos largos luego de pasado un transitorio. En esta sección nos interesa analizar el transitorio existente al cargar una banda TR que se encuentra inicialmente 'estática'. Utilizamos comillas ya que no es una condición de velocidad nula sino de velocidades mucho más lentas que las condiciones estacionarias. La respuesta del sistema depende fuertemente del protocolo,  $F_{cg}(t)$ , e.g. (i) si se impone una carga constante o una velocidad constante; o (ii) si es una carga cuasiestática o no. Además, aquí mostramos la dependencia del tipo de respuesta con la forma de la curva  $F_{ss}(v_{ss})$ , e.g. si la parte inestable es constante o decrece con la velocidad.

Estamos interesados en discutir la evolución inicial del sistema dinámico dado por la ecuación 2.24, i.e. de la carga de corte (normalizada por la compresión,  $N_{TR}$ ),  $\mu_{cg}(t)$ , la velocidad,  $v(t)$ , y la variable de estado,  $\theta_t(t)$ , con condiciones iniciales suficientemente pequeñas,  $\vec{\mathcal{X}}(t=0) := \{v(0), \theta_t(0), \mu_{cg}(0)\}$ :

$$0 \leq v(0) \leq v_{cg}, \quad 0 \leq \theta_t(0) \leq \theta_{ss}(v(0)), \quad 0 \leq \mu_{cg}(0) \leq \mu_{ss}(v(0)). \quad (2.30)$$

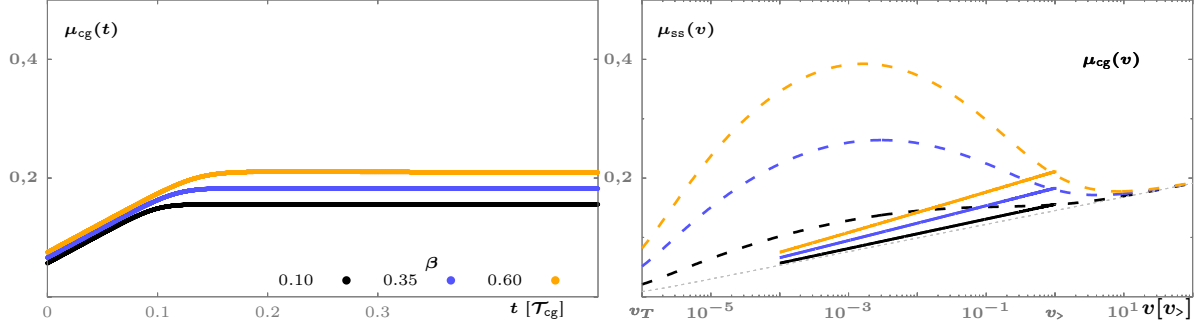
Estas condiciones son típicas de un protocolo de arranque, o de la fase de carga durante un protocolo Carga-Espera-(Re)Carga, o durante la fase de carga en un ciclo RUF. Numéricamente, en el límite sobreamortiguado, las tres variables se relacionan mediante la ecuación 2.25, e.g. los valores de  $\mu_{cg}(0)$  y  $\theta_t(0)$  deben ser tales que  $\text{CreepFlow2D}(\theta_t(0), \mu_{cg}(0))$  sea menor que la velocidad de carga  $v_{cg}$ . Dado que  $v(0) \leq v_{cg}$ , al considerar las ecuaciones 2.4 y 2.24,  $\dot{\mu}_{cg}(0) \geq 0$ , i.e. la carga siempre aumenta. El sistema va a evolucionar durante un tiempo y  $\mu_{cg}$  puede alcanzar el estado estacionario sin haber disminuido nunca (respuesta líquida) o eventualmente puede disminuir (respuesta sólida). Cuando  $\mu_{cg}$  disminuye, nos referimos al máximo valor de  $\mu_{cg}$  como su valor umbral y lo denotamos  $\mu_{slip}^{th}$  (Figs. 1.5a y 2.4).

**$\mu_{ss}(v_{ss})$  como cota inferior de  $\mu_{slip}^{th}$**  Como recién enfatizamos, con las condiciones iniciales dadas por la ecuación 2.30,  $\mu_{cg}$  inicialmente siempre aumenta (o permanece constante en el caso trivial  $v(0) = v_{cg}$  y  $\mu_{cg}(0) = \mu_{ss}(v_{cg})$ ). Más aún, podemos afirmar que no va a disminuir antes de sobrepasar la curva de estado estacionario,  $\mu_{ss}(v_{ss})$ . Lo mismo sucede con  $\theta_t$  -i.e. no va a disminuir antes de que pase por el valor que va a tener en su estado estacionario (Ec. 2.11)- independientemente de que la respuesta cinética sea un debilitamiento cinético, fortalecimiento cinético o independencia cinética. Esta observación trivial resulta relevante al considerar que el cruce entre  $\mu_{cg}$  y  $\mu_{ss}$  ocurre a una dada velocidad  $v_*$ , y estado  $\theta_* = \theta_{ss}(v_*)$ , diferente que los valores estacionarios  $v_{cg}$  y  $\theta_{ss}(v_{cg})$ , respectivamente. Por lo tanto, tenemos una restricción para el umbral:

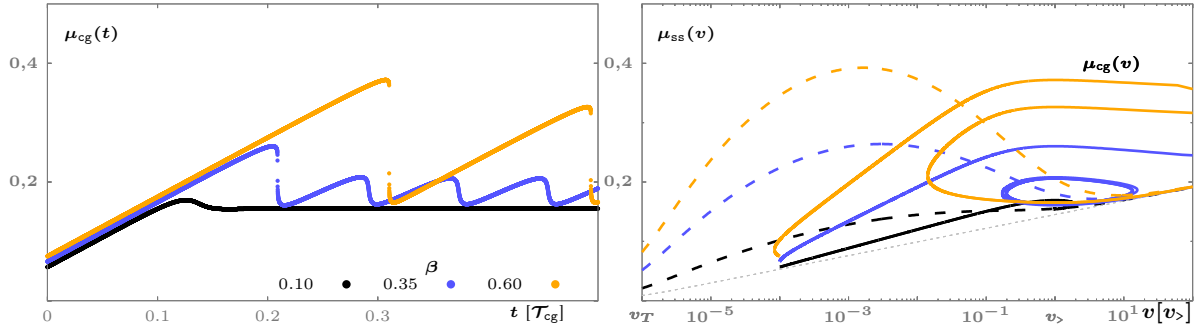
$$\mu_{slip}^{th} \geq \mu_{ss}(v_*) \text{ con } v_* < v_{cg} \quad (2.31)$$

Por más que  $\mu_{slip}^{th}$  sea una propiedad transitoria, se puede estimar una cota inferior con la curva de estado estacionario. Esto implica que al cargar una banda TR 'estática', se puede activar una alarma de una respuesta frágil si se tiene conocimiento previo de la curva  $\mu_{ss}(v_{ss})$ . Esto se hace al monitorear  $v$  a todo tiempo y comparar constantemente  $\mu_{ss}(v_{ss})$  con  $\mu_{cg}$ . Mientras que si  $\mu_{cg} < \mu_{ss}(v_{ss})$  se tiene la certeza de que no se ha alcanzado el umbral. En cuanto  $\mu_{cg}$  sobrepasa a  $\mu_{ss}(v_*)$  el valor del umbral puede alcanzarse en cualquier momento. ¿Cuán lejos se encuentra

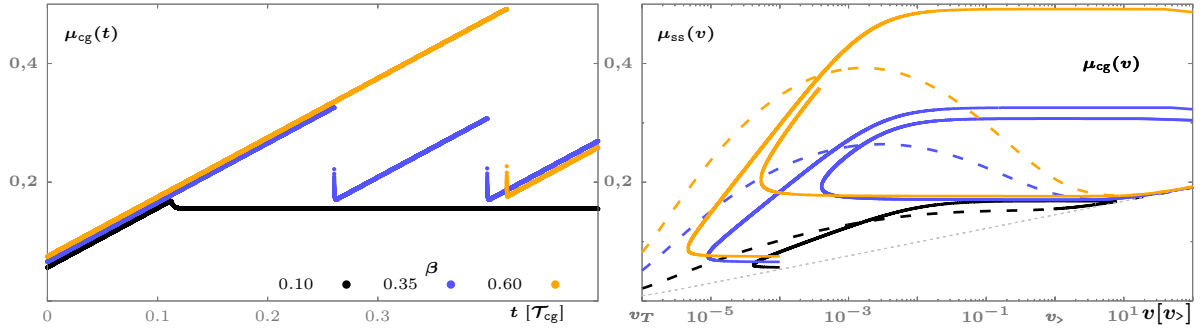




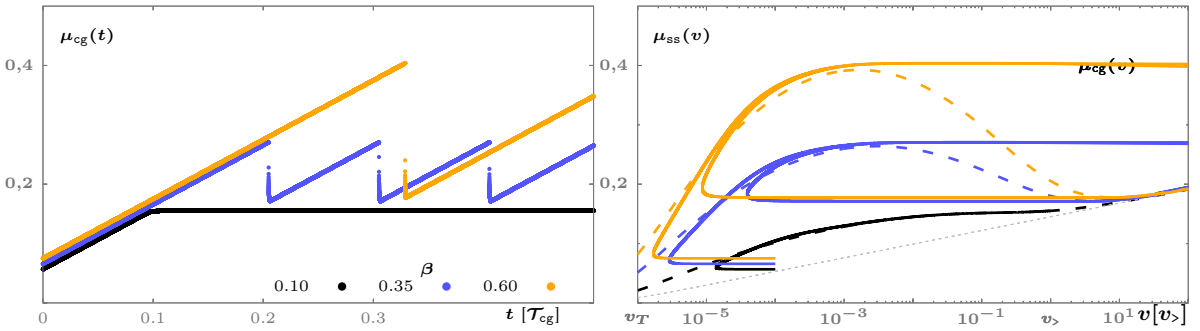
(a)  $\mathcal{T}_{cg} = 1$  o  $\gamma = 1$ . Límite rígido, de carga rápida o envejecimiento lento. No se observa un pico en  $\mu_{cg}(t)$  dado el envejecimiento no tiene tiempo para fortalecer la banda TR.



(b)  $\mathcal{T}_{cg} = 10^2$  o  $\gamma = 10^{-2}$ . A medida que el tiempo de carga aumenta, el envejecimiento puede fortalecer la banda TR y se logra observar uno o varios pico en  $\mu_{cg}(t)$ . Si  $\beta = 0,1$  se observa una respuesta umbral dúctil con un solo pico inicial. Para mayores valores de  $\beta$ , se observan ciclos RUF con un pico inicial mayor.



(c)  $\mathcal{T}_{cg} = 10^4$  or  $\gamma = 10^{-4}$ . Para los valores de  $\beta$  grandes, al acercarse al límite cuasiestático, la diferencia entre el pico inicial y los demás picos disminuye.



(d)  $\mathcal{T}_{cg} = 10^6$  and  $\gamma = 10^{-6}$ . Límite cuasiestático correspondiente a una carga elástica y lenta o a un envejecimiento rápido. En este caso cuando hay ciclos RUF todos los picos tienen el mismo umbral.

**Figura 2.5:** (a-d) Evolución del modelo de anclaje espinodal E&V (Ec. 2.24) en el plano fricción vs. tiempo ( $\mu_{cg}(t)$ , izquierda) y fricción vs. velocidad, ( $\mu_{cg}(v)$ , derecha), aumentando en cada panel la escala de tiempo de la carga externa,  $\mathcal{T}_{cg}$ . En todos los casos se comienza con las condiciones iniciales 2.30:  $v(0) = 10^{-4}v_{cg}$ ,  $\theta_t(0) = \mathcal{T}_c := \ell_\theta/v_{cg}$  y  $\mu_{cg}(0) = \mu(v(0), \theta_t(0))$ , simulando una banda TR inicialmente anclada. En línea punteada se muestra la ecuación de estado estacionario 2.27 para  $\mu_{ss}$  en el caso de envejecimiento divergente con los mismos parámetros que en la figura 2.4 pero con  $v_{cg} = 1$ . En cada panel cada color indica un valor diferente de la intensidad del envejecimiento.

$\mu_{ss}(v_*)$  del umbral? Esta pregunta puede estar relacionada con la forma de los picos  $\mu_{cg}(t)$ . Distinguiamos entre picos abruptos y suaves, dependiendo del valor de  $v_*$  respecto a  $v_{cg}$ .

- **Picos suaves** Si  $v_* \gtrsim v_{cg}/10$  entonces las desviaciones de un aumento lineal de  $\mu_{cg}(t)$  es significativa dado que  $\dot{\mu}_{cg}$  en las ecuaciones 2.4 y 2.24 disminuye en más de un 10 % cuando  $\mu_{cg} = \mu_{ss}(v_*)$ . Esto hace que la forma del pico sea suave y continua, dado que en base a la ecuación 2.4,  $\mu_{cg}$  alcanza un máximo ( $\dot{\mu}_{cg} = 0$ ) cuando  $v = v_{cg}$ . El máximo del pico es inminente si  $v_*$  está cercano a  $v_{cg}$  y por lo tanto  $\mu_{slip}^{th}$  puede estimarse al considerar que  $\theta_t$  no cambia entre el momento en que  $\mu_{cg}$  cruza la curva  $\mu_{ss}(v_*)$  y el momento en que alcanza el umbral:

$$\mu_{slip}^{th} \approx \mu(v_{cg}, \theta_*) \quad (\text{aproximación de pico suave}). \quad (2.32)$$

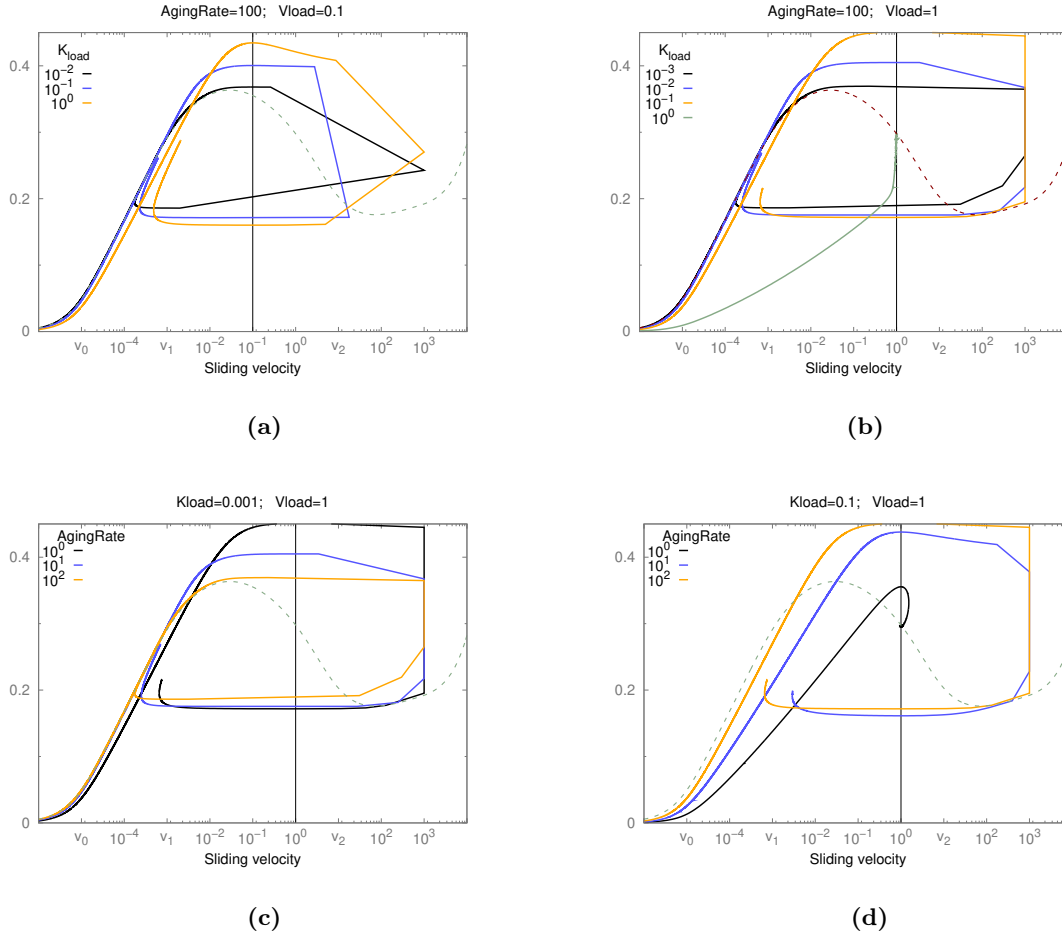
- **Picos abruptos** Si  $v_* \ll_{ln} v_{cg}/10$  el análisis es más complicado. Al considerar la ley de anclaje  $\text{AgingLaw} = 1 - \theta_t v / \ell_\theta$ , Ec. 2.11, entonces podemos asegurar que  $\dot{\theta}_t$  disminuye después de que  $\mu_{cg}$  cruza  $\mu_* := \mu_{ss}(v_*)$ . No se va a alcanzar el umbral hasta que el término negativo  $\theta_t v / \ell_\theta$  sea mucho mayor que uno. Cuando esto sucede,  $\theta_t$  disminuye exponencialmente:  $\theta_t(\Delta t) \approx \theta_* \exp(-\Delta t / \mathcal{T}_{\theta\downarrow})$  donde  $\mathcal{T}_{\theta\downarrow}(v) = \ell_\theta / (\psi_\theta v)$ . Esto resulta en un lazo de retroalimentación positiva entre la disminución de  $\theta_t$  y el aumento de  $v$ . En consecuencia se obtiene una disminución abrupta de  $\mu_{cg}$ , i.e. un pico abrupto de  $\mu_{cg}(t)$ , que empieza a una velocidad mucho menor que  $v_{cg}$ .

$\mu_{ss}^{th}$  como el límite cuasiestático de  $\mu_{slip}^{th}$  En la figura 2.4 cambiamos la forma de  $\mu_{ss}(v)$  cambiando  $\beta$ , aunque también se puede cambiando  $v_T/v_*$  o  $v_*/v_*$ . Para una dada forma, disminuimos  $k_{cg}$  para adquirir el límite cuasi-estático  $\gamma \ll 1$ . Este límite está definido por el cociente entre la escala de tiempo de la carga,  $\mathcal{T}_{cg}$  y el del anclaje,  $\mathcal{T}_\theta$ , escaleados por el peso del término de envejecimiento en la ecuación 2.27:  $\gamma := k_{cg} v_{cg} / (\sigma_{cg} \psi_\theta \alpha_T \beta)$ . Cuando  $v_{cg}$  está en el rango  $[v_*^{th} : v_*^{th}]$ , para un dado  $\gamma$ , la respuesta observada es sensible a la forma de  $\mu_{ss}(v)$ , controlada por  $\beta$  y por el protocolos, controlado con  $k_{cg}$ :

- Para valores altos de  $\beta$ , se observa una respuesta frágil caracterizada por una caída significativa,  $\Delta\mu_{cg} := \mu_{slip}^{th} - \mu_{ss}(v_{cg})$ , en la señal temporal  $\mu_{cg}(t)$  cuando  $\mu_{cg}$  sobrepasa al umbral  $\mu_{cg}^{th}$ . En la figura 2.4 mostramos que el umbral solo ocurre después de que  $\mu_{cg}$  sobrepasa a  $\mu_{ss}(v)$ , i.e. el estado estacionario marca una cota inferior para el umbral  $\mu_{slip}^{th}$ . Una vez que  $\mu_{cg}$  cruza  $\mu_{ss}$ ,  $\theta_t$  comienza a disminuir y el pico se puede describir como una singularidad de tiempo finito (Popov *et al.*, 2010). Aquí remarcamos que en el límite cuasi-estático, este cruce ocurre a la izquierda del máximo dado que  $\theta_t$  tiene suficiente tiempo para crecer y disminuir  $v$  (anclar a la banda TR) antes de que  $\mu_{cg}$  aumente lo suficiente para acelerar a la banda TR. En este límite,  $\mu_{slip}^{th} = \mu_{ss}^{th}$ , i.e. cuando la tasa de carga es suficientemente lenta, la fuerza umbral no puede crecer indefinidamente sino que toma el valor del máximo en el estado estacionario. Esto contrasta con el caso de leyes de rozamiento que presentan únicamente debilitamiento cinético, donde no hay una cota superior para  $\mu_{slip}^{th}$ . Según el modelo, los protocolos de arranque que presentan un único pico o aquellos cuyo primer pico presenta un umbral mayor no están en una situación cuasiestática, i.e. si el pico inicial es igual a los demás el modelo predice que el sistema está en un estado cuasiestático (e.g. en la figura 2.5 comparar el caso de  $\beta = 0,35$  a medida que disminuye  $\gamma$ ).
- Para valores bajos de  $\beta$  existe una región de independencia cinética en  $\mu_{ss}(v)$  y usualmente se observa una respuesta dúctil al arranque. Esto se observa en sistemas NASAH químicamente inertes (Li *et al.*, 2011), sistema lubricado en escala micrométrica (Bhushan, 2003), juntas granulares en sistemas milimétricos modelo (Carpenter *et al.*, 2016) (durante el estado inicial del deslizamiento), y en las regiones profundas de la corteza terrestre (Scholz, 2002) (las cuales tienen alta presión y temperatura). Por más que  $\beta$  es bajo, los procesos de envejecimiento están presentes y se puede observar un umbral dinámico  $\mu_{slip}^{th}$  si  $\theta_t(0)$  es suficientemente grande; e.g. controlado en un protocolo Carga-Espera-(Re)Carga (Carpenter *et al.*, 2016). En un protocolo cuasi-estático, como el que se muestra en la figura 2.4 con  $(\beta, \gamma) = (0,1; 10^{-3})$ , no se observa pico. En cuanto  $\mu_{cg}(v)$  alcanza el estado estacionario, la carga sigue la curva  $\mu_{ss}(v_{ss})$ .
- En un protocolo de fuerza constante, e.g. entendido como el límite  $k_{cg} \rightarrow 0$  y por tanto  $\gamma \rightarrow 0$ , la parte inestable de una curva de equilibrio no puede ser medida sino que un pequeño aumento de  $\mu_{cg}$  por encima de  $\mu_{ss}^{th}$  resulta en una respuesta frágil con grandes aceleraciones alcanzando el estado estacionario a una velocidad cercana a  $v_*^{th}$ , la cual es la mayor velocidad a la cual  $\mu_{ss}(v_{ss}) = \mu_{ss}^{th}$  (Fig. 1.5b); i.e. existe un salto importante en la velocidad de estado estacionario:  $\Delta v_{ss} = v_*^{th} - v_*^{th}$ . El modelo predice un comportamiento histerético al disminuir la carga en sistemas con valores de  $\beta$  suficientemente grandes. No tenemos conocimiento de experimentos que hayan medido esta histeresis.

### 2.1.3. Síntesis y conclusiones

En general, el oscilador es una representación abstracta de muchos sistemas en rozamiento, puede ser un átomo, molécula, proteína, un grupo de átomos que forman una interface, un bloque milimétrico (Rubinstein *et al.*, 2004)



**Figura 2.6:** (a-d) Evolución del modelo de anclaje espinodal E&V (Ec. 2.24) en el plano fricción *vs.* velocidad,  $\mu_{cg}(v)$ . En todos los casos se comienza con las condiciones iniciales 2.30:  $\mu(0) = 0, v(0) = 0, \theta_t(0) = \mathcal{T}_c = \ell_\theta/v_s = 10^{-1}$ . simulando una banda TR inicialmente estática. En línea punteada se muestra la ecuación de estado estacionario 2.27 para  $\mu_{ss}$  en el caso de envejecimiento divergente con  $\alpha_T = 0,01, \beta = 0,5, v_T = 10^{-5}, v_c = 10^{-3}, v_s = 10^1$  y  $v_{cg} = 1$ . (a,b) Se fija la escala de tiempo del proceso de envejecimiento y se varia la rigidez de la carga externa indicado con distintos colores. (c,d) Se fija la rigidez de la carga externa y se varia la escala de tiempo del proceso de envejecimiento indicado con distintos colores.

o una placa tectónica (Gu *et al.*, 1984; Dieterich, 2013; Kame *et al.*, 2013). La fenomenología umbral descrita en la sección 1.1 nos muestra que es menester considerar un oscilador con dinámica interna. Esto permite reproducir de forma efectiva varios efectos de los procesos de anclaje y flujo que ocurren dentro de la banda TR; e.g. la existencia de una escala de longitud mínima que el sistema tiene que recorrer para llegar a un estado estacionario, o las dependencias temporales de una carga umbral a partir de la cual hay un cambio cualitativo en la dinámica, i.e. a partir de la cual hay una transición entre dos regímenes con características diferentes. Esta transición se observa en los protocolos de arranque, tipo Carga-Espera-Carga o en los ciclos de respuesta umbral frágil ('stick-slip' o 'creep-slip').

En la sección 2.1 primero introducimos de forma generalizada uno de los sistemas dinámicos más usuales para describir un oscilador con dinámica interna. Enfatizamos el origen microscópico de dicha dinámica, considerado mediante una ley de anclaje y una ley de flujo, en contraste con la dinámica macroscópica que describe al protocolo de carga y a la ley de Newton en un balance de fuerzas. Luego presentamos a las ecuaciones de fricción de estado y velocidad (E&V) en su versión original; las cuales incluyen al menos una ecuación que describe la evolución del estado interno del oscilador, cuantificado con la variable de estado  $\theta_t$ . En este marco se suele obtener la carga umbral de una respuesta umbral frágil,  $F_{slip}^{th}$ , mediante la ecuación constitutiva  $F_{EV}(v, \theta_t)$ ; donde la velocidad de deslizamiento,  $v$ , se toma igual a cero en el caso de que se observe una respuesta umbral frágil o es igual a la velocidad impuesta por el protocolo,  $v_{cg}$ , en el caso de que se observe una respuesta umbral dúctil. El estado del sistema,  $\theta_t$ , está determinado por el tiempo de contacto y la distancia desplazada desde que empiezan las fases de espera, quietud o flujo lento. Por otro lado, mostramos que las dependencias logarítmicas características de las ecuaciones constitutivas E&V se observan en una gran variedad de sistemas en rozamiento. Presentamos tres modelos que reproducen dichas dependencias: (i) el modelo de anclajes complementarios, el cual considera que los procesos de flujo son proporcionales a la densidad de estructuras de anclaje mientras que los procesos de anclaje son proporcionales a su complemento, la porosidad; (ii) la tradicional ley de flujo para un rozamiento con efectos térmicos y sin envejecimiento de la forma

$\arcsin(v/v_T)$ ; y (iii) un aumento logarítmico de la cantidad de estructuras de anclaje originada en la existencia de múltiples procesos de envejecimiento de manera que hay una amplia distribución de barreras de energía, las cuales deben ser superadas para que el sistema relaje. En todos los casos, enfatizamos la importancia de la existencia de cotas superiores o inferiores.

El caso (i) lo utilizaremos en el capítulo 3 para interpretar gran parte de los resultados obtenidos. Al combinar las contribuciones (ii) y (iii), en la sección 2.1.2 extendemos las ecuaciones constitutivas E&V tradicionales y obtenemos un modelo de anclaje espinodal E&V. Nos permite describir el límite cuasi-estático de  $F_{\text{slip}}^{\text{th}}$  a partir de un máximo local en la ecuación constitutiva que describe la respuesta cinética,  $F_{\text{ss}}(v_{\text{ss}})$ . Dicho máximo ocurre a una velocidad pequeña pero finita,  $v_{\text{c}}^{\text{th}}$ , generalmente menor al límite de resolución experimental, aunque observable en muchos sistemas, e.g. en los experimentos presentados en el capítulo 3. Dicho máximo está siempre acompañado de un mínimo que ocurre en  $v_{\text{ss}} = v_{\text{m}} > v_{\text{c}}^{\text{th}}$  mostrando una respuesta cinética espinodal tipo  $\mathcal{N}$ . A velocidad menor que  $v_{\text{c}}^{\text{th}}$ , el modelo describe una respuesta dúctil estable la cual es relevante cuando existen escalas de tiempo largas, mediciones precisas o temperaturas altas. Enfatizamos que este aspecto no es usualmente tenido en cuenta. Al acercarse a  $v_{\text{c}}^{\text{th}}$  se puede desarrollar una respuesta frágil. Si el protocolo controla la velocidad,  $v_{\text{cg}}$ , esta inestabilidad ocurre si la rigidez efectiva es suficientemente pequeña. En dicho caso, ocurre en un amplio rango de velocidades ( $v_{\text{c}}^{\text{th}} < v_{\text{cg}} < v_{\text{m}}$ ). En un protocolo de carga constante, siempre se produce dicha inestabilidad de manera que no se puede muestrear la región con  $v_{\text{c}}^{\text{th}} < v < v_{\text{m}}$  de forma estable.

Son pocos los modelos que describen simultáneamente un máximo y un mínimo en  $F_{\text{ss}}(v_{\text{ss}})$  (den Hartog & Spiers, 2013; Noda, 2016; van den Ende *et al.*, 2018) (los llamamos modelos de anclaje espinodal). Sin embargo, como muestran Shimamoto, Spiers y colaboradores, esta respuesta espinodal es relevante al estudiar la transición dúctil-frágil al disminuir la profundidad de los sistemas tectónicos (Shimamoto, 1986; den Hartog & Spiers, 2013; Buijze *et al.*, 2017). Como enfatizamos en el capítulo 1, esta respuesta también es importante para estudiar sistemas lubricados comprimidos (Fig. 1.2), o como remarcan Baumberger & Caroli (2006), para estudiar la advección de moléculas en un líquido. En la sección 2.1.2 utilizamos un modelo de anclaje espinodal E&V para describir -con mayor precisión que las ecuaciones constitutivas E&V originales- los datos presentados en la figura 1.10 así como una serie de experimentos en muestras de halita granular presentadas en las figuras 2.2 y 2.3. En estas muestras de halita, realizamos un extenso análisis de la dependencia de los parámetros del modelo con la presencia de agua en el sistema, (Fig. 2.2), con la fracción de halita en muestras binarias (Fig. 2.3a), con la compresión (Fig. 2.3b) y con la temperatura (Fig. ??). Este análisis nos permite encontrar limitaciones en el modelo, básicamente los límites de baja y alta velocidad. En este sentido, queda pendiente combinar el modelo de anclajes complementarios con el modelo de anclaje espinodal E&V para describir con mayor precisión el límite de baja velocidad, en particular obtener dos umbrales, uno asociado a la respuesta elástica y otro mayor asociado a la respuesta cinética. Finalmente notamos que el análisis con temperatura nos permite unificar la ecuación constitutiva utilizada en el ámbito de reología para sistemas 3D con el flujo térmico de sistemas 2D utilizado en tribología.

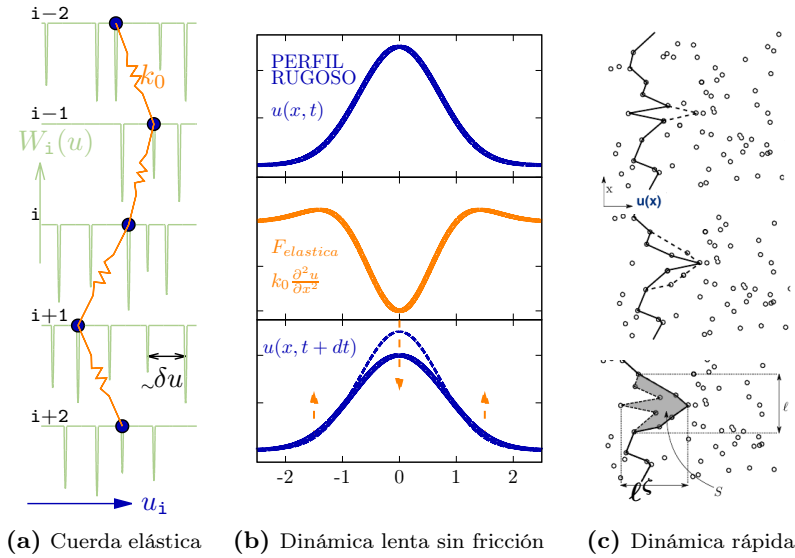
## 2.2. Cuerda elástica: flujo colectivo de anclajes interactuantes con dinámica de umbrales

En esta sección analizamos mediante simulaciones numéricas y relaciones de escala los efectos de forzar localmente una cuerda elástica y lo comparamos con la situación más común de forzado homogéneo. La cuerda es el caso más simple de un objeto elástico cuyo estudio se encuentra dentro de un marco mucho más general que introducimos a continuación. Luego presentamos los protocolos de forzado estudiados y describimos realizaciones experimentales que motivan dicho estudio. También presentamos trabajos que le han dado importancia a los efectos de un forzado inhomogéneo en contraste con el caso homogéneo más estudiado.

### Sistemas elásticos en medios desordenados (EMD)

En los últimos 30 años se ha desarrollado el estudio de sistemas EMD como modelo básico que describe aspectos fundamentales y universales de sistemas donde existe una competencia entre alguna elasticidad efectiva con el desorden espacial (Narayan & Fisher, 1993; Fisher, 1998; Kardar, 1998; Ferrero *et al.*, 2013). En particular, tiene como objetivo describir aquellos casos donde estas dos contribuciones a la energía escanean de la misma forma y por tanto la competencia elasticidad-desorden persiste a gran escala, sin que una contribución domine sobre la otra. Estos objetos están caracterizados por un vector de deslizamientos  $\vec{u}(\vec{x})$  y por su elasticidad, que puede ser armónica o anarmónica y de corto o de largo alcance. Dependiendo de la dimensión de  $\vec{x}$  y  $\vec{u}$  ( $d_x$  y  $d_u$  respectivamente) y del tipo de elasticidad, el objeto representará distintos sistemas físicos (se habla de un sistema de dimensión espacial  $d = d_x + d_u$ ). En cualquier caso, se debe considerar por un lado, que se trabaja en el límite elástico donde se consideran pequeños deslizamientos y perfiles univalueados de  $\vec{u}$ , y por otro que estos objetos no presentan masa, por lo que su dinámica será sobrearmortiguada:  $\partial_t u = \delta(\mathcal{E}_{\text{int}} + \mathcal{E}_{\text{cg}})/\delta u = F_{\text{int}} + F_{\text{cg}}$ .

**Objetos elásticos e interfaces** Estos objetos suelen ser llamados interfaces ya que cuando representan una interfaz entre dos medios la identificación de  $\vec{u}$  y  $\vec{x}$  es directa. Éste es el caso de paredes de dominio en materiales ferromagnéticos, bordes de colonias celulares y frentes de material quemado, donde dos variables unidimensionales se necesitan para describir la interfaz:  $x$  describe la posición en la pared y  $u$  describe los deslizamientos relativos al centro de masa de la pared. En los dos últimos ejemplos, la elasticidad será una elasticidad efectiva sin una interpretación mecánica directa. Sin embargo, existen una gran variedad de sistemas que no son interfaces y pueden ser analizados como objetos elásticos. Por ejemplo, un vórtice libre en un superconductor está caracterizado por una elasticidad armónica de corto alcance y una variable bidimensional en un espacio unidimensional (Kafri *et al.*, 2007). Si el vórtice se encuentra en una macla, su movimiento se restringe a un plano y solo una variable unidimensional en un espacio unidimensional es suficiente para describirlo. Este sistema se puede estudiar con el modelo que utilizamos en este trabajo (Fig. 2.7a), donde consideramos una cuerda discreta en la cual cada nodo se desplaza en un potencial también discreto y además aleatorio. En este caso, el potencial puede representar los centros de anclaje que presenta un superconductor debido a impurezas en el mismo. En la figura 2.7b se presenta la evolución sobrearmortigada de una cuerda en el caso en que no existen centros de anclaje y solamente actúan las fuerzas elásticas internas de la cuerda. Se muestra que la fuerza elástica tiende a anular las rugosidades que pudiese tener la cuerda, i.e. en un superconductor sin desorden, el vórtice es una línea chata.



**Figura 2.7:** (a) Esquema de una cuerda elástica cuya posición en el eje  $u$  está discretizada. Esta formada por 5 nodos (índice  $i$ ) unidos a primeros vecinos por resortes armónicos de constante  $k_0 \equiv k_{\text{int}}$ . Cada nodo se desplaza a lo largo del eje  $u$  en un potencial aleatorio y discretizado  $\mathcal{E}_i(u)$ . (b) Esquema de un perfil rugoso  $u(x,t) \sim \exp(-x^2)$ , su respectiva fuerza elástica  $k_{\text{int}} \partial^2 u / \partial x^2$  y posterior evolución de la cuerda de acuerdo a una dinámica lenta sin fricción de la forma  $\partial_t u = F_{\text{elastica}}$ . (c) Esquema extraído de (Landes, 2016) para mostrar la dinámica rápida de una cuerda en un medio con centros de anclaje aleatorios (ver descripción en el texto).

**Mapeos y aplicaciones** La gran aplicación del estudio de objetos elásticos proviene de poder hacer un mapeo entre las variables relevantes al problema en cuestión y las variables que describen a los objetos elásticos. De esta manera se han estudiado una extensa variedad de problemas mostrando el carácter interdisciplinario y abarcativo del tema: propagación de ondas de densidad de carga (Fisher, 1985; Brazovskii & Nattermann, 2004), deposición de partículas (Barabasi & Stanley, 1995; Frette *et al.*, 1996; Paczuski & Boettcher, 1996), imbibición en medios porosos (Buldyrev *et al.*, 1992; Clotet *et al.*, 2014), fracturas de materiales rígidos (Alava *et al.*, 2006) y dinámica de fallas tectónicas (Jagla & Kolton, 2010a; Aragón *et al.*, 2012) entre otros. Esto es de interés tecnológico ya que determina propiedades tales como la velocidad de magnetización o polarización de un ferromagneto o ferroeléctro, la resistencia eléctrica de un superconductor, la velocidad de mojado parcial de un sustrato por un fluido, o la conductancia de materiales que forman espontáneamente modulaciones de densidad de carga. También presentan un interés social ya que son sistemas donde se ha estudiado la predicción de eventos sísmicos (Aragón & Jagla, 2013).

**Desorden** En todos estos ejemplos existe algún tipo de desorden espacial de carácter aleatorio. Usualmente está originado en impurezas, defectos, poros o rugosidades existentes en los materiales donde habitan las estructuras elásticas. Tiene el efecto de inducir múltiples estados meta-estables y disminuir localmente la energía del sistema. Por ende existirán lugares favorables energéticamente para que el sistema se ancle.

**Análisis teórico** En cualquier caso, el desorden dificulta el análisis teórico debido a su carácter aleatorio y no-lineal. La aleatoriedad del desorden se resuelve simplemente realizando promedios sobre realizaciones del sistema. En cambio, la no-linealidad impide obtener soluciones analíticas exactas. Sin embargo, se ha podido avanzar en el estudio teórico utilizando relaciones de escala, análisis dimensional y la teoría de campo medio. Esto último simplifica el análisis ya que las interacciones elásticas precisas, son reemplazadas por interacciones con todo el sistema. De esta



manera se obtienen analíticamente los exponentes correspondientes a objetos de dimensión infinita que coinciden con los exponentes de sistemas con dimensión  $d$  mayor a una dimensión crítica  $d_c$ . Más recientemente mediante la teoría del grupo de renormalización se ha logrado obtener predicciones de los exponentes críticos para sistemas de dimensión cerca de  $d_c$  (Rosso *et al.*, 2009; Le Doussal *et al.*, 2009; Le Doussal & Wiese, 2013a; Dobrinevski *et al.*, 2014).

## Carga externa y criticalidad

Un primer paso consiste en estudiar las configuraciones en equilibrio de los objetos elásticos. Luego se analiza su respuesta a una fuerza o campo externo  $F_{cg}$ , típicamente aplicada homogéneamente sobre todo el sistema. A continuación, primero describimos cualitativamente esta respuesta, conocida como transición de desanclaje (Fig. 3.12) y luego especificamos los posibles parámetros que controlan esta transición en los dos protocolos de forzado más comunes.

**Transición de desanclaje - Fenómeno crítico** En ausencia de efectos térmicos (como son las situaciones que estudiamos) y para fuerzas suficientemente débiles, el sistema se encuentra quieto en equilibrio metaestable. Al aumentar la carga, independientemente de su distribución espacial, el sistema se desancla completamente (i.e. todo el sistema se mueve en conjunto) solo si la carga aplicada es mayor a una carga umbral  $F^{th}$ . Como detallaremos más adelante, si  $F_{cg} < F^{th}$  el sistema puede avanzar por regiones (dinámica de avalanchas), dependiendo de la cantidad de grados de libertad y protocolo de forzado. Si la carga externa es muy grande, el sistema entra en un régimen de flujo donde el desorden se vuelve irrelevante. Esta transición que ocurre fuera del equilibrio (por lo que se la llama transición dinámica) es estudiada en término de exponentes críticos análogos a los exponentes utilizados en el estudio de transiciones de fases de sistemas en equilibrio, e.g. la transición líquido-gas del agua al variar la presión. Estos exponentes van a determinar la clase de universalidad de cada problema.

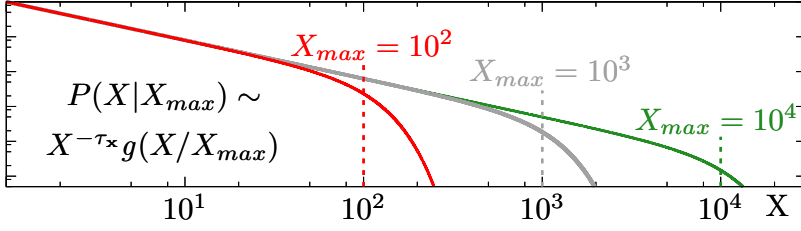
**Parámetros de control** Para estudiar la transición de desanclaje cerca del umbral, se analiza su dinámica variando algún parámetro que controle la distancia al umbral. En general, este parámetro dependerá del protocolo de carga. Si se aplica una carga rígida a fuerza constante  $F_{cg}$ , el parámetro de control es  $|F^{th} - F_{cg}|$ . Si se aplica una carga elástica a velocidad constante y suficientemente baja, el parámetro de control tiene que ver con la relación entre la elasticidad interna del objeto y la elasticidad externa de la carga. Para objetos de elasticidad armónica  $k_{int}$  de corto alcance forzados por resortes de constante  $k_{cg}$  se suele definir el parámetro  $m^2 = k_{cg}/k_{int}$  que se anula en el punto crítico. En (Aragón, 2011, Cap. 2) mostramos cómo simular ambos protocolos en un modelo de autómata celular. En (Aragón *et al.*, 2012) mostramos que ambos parámetros están relacionados en valor medio mediante una ley de potencias  $(F^{th} - F_{cg}) \sim (m^2)^\theta$ , e.g. al fijar un valor de  $m^2$  en el protocolo de carga elástica a velocidad constante, el sistema presenta un valor medio bien definido para la fuerza externa. Ahí analizamos específicamente los resultados de simulaciones con  $d_x = 2$  y  $d_u = 1$ . Por otro lado, existen sistemas donde el parámetro de control es su tamaño, i.e. sistemas cada vez más grandes se encuentran más cerca del punto crítico. Estos sistemas se los llama críticos auto-organizados (SOC), donde no necesitan de un parámetro externo para acercarse al punto crítico. En este trabajo presentamos un ejemplo de un sistema que al ser forzado homogéneamente tiene a  $m^2$  como parámetro de control, y al aplicar una carga local el parámetro de control pasa a ser el tamaño del sistema. Uno de los aspectos novedosos de nuestro trabajo consiste en analizar el rol de un parámetro externo ( $m^2$ ) en un sistema cuyo parámetro de control es su tamaño.

### 2.2.1. Dinámica de avalanchas y condiciones de carga

#### Dinámica de avalanchas

El hecho de que los objetos elásticos presenten muchos grados de libertad permite que el sistema avance por más que se lo cargue con una fuerza menor que la crítica ( $F_{cg} < F^{th}$ ). En contraste con una dinámica lenta y continua, el sistema evoluciona intermitentemente de a regiones. La evolución rápida de una región se llama avalancha y está originada en la competencia existente entre la elasticidad interna de los objetos y el desorden del medio externo en el cual se encuentran. A continuación, primero damos un ejemplo y luego presentamos distintos aspectos de las avalanchas que permiten caracterizar a sistemas cerca de una transición fuera del equilibrio.

**Ejemplo** Para fijar ideas, en la figura 2.7c se muestra el desarrollo de una avalancha. El sistema es una cuerda elástica inmersa en un medio con centros de anclaje distribuidos aleatoriamente en un plano de dimensión  $d = 1 + 1$ . Se muestra la configuración inicial inestable a tiempo  $t_0$ — (panel superior), una configuración intermedia también



**Figura 2.8:** Ejemplo de una distribución de tamaños típica de las avalanchas en sistemas críticos,  $\mathcal{P}(X|X_{\>})$  dada por la ecuación 2.35 con  $g_X(s) = \exp(-s)$  y distintos valores del ‘cutoff’,  $X_{\>}$ . Al graficarla en escala log-log la pendiente de la parte recta para  $X < X_{\>}$  es el exponente  $\tau_x$ . El tamaño puede ser medido por el volumen,  $S$ , el área,  $\mathcal{A}$ , o su extensión,  $\ell$ , cada uno con su exponente  $\tau_x$  característico.

inestable (panel intermedio) y la configuración final estable a tiempo  $t_{0+}$  (panel inferior). En los dos primeros casos, las líneas punteadas muestran la próxima configuración que el sistema visitará.<sup>17</sup>

**Forma espacial** Si consideramos objetos unidimensionales ( $d_u = 1$ ) en un espacio de dimensión  $d = d_u + d_x$ , una avalancha que ocurre a tiempo  $t_0$  está completamente caracterizada por las funciones

$$\Delta u(\vec{x}, t_0) := u(\vec{x}, t_{0+}) - u(\vec{x}, t_{0-}) \quad \vec{x} \in \mathcal{R}^{d_x} \quad S_x := \Delta u(\vec{x}, t_0) \quad \vec{x} \in \mathcal{D} \quad (2.33)$$

que indican cuánto se desplazó el punto  $\vec{x}$  durante dicha avalancha y donde  $t_{0+}$  y  $t_{0-}$  indican los tiempos al final y al comienzo de la avalancha respectivamente.  $\Delta u$  y  $S_x$  difieren en el dominio donde están definidas y en el sistema de referencia para medir  $\vec{x}$ .  $\Delta u$  está definida en todo  $\mathcal{R}^{d_x}$  con el mismo sistema de referencia para todas las avalanchas, i.e. a todo tiempo. Aquellos puntos del espacio que no se desplazan durante una avalancha tienen  $\Delta u = 0$ . En cambio,  $S_x$  solo está definida en la región  $\mathcal{D}$ , definida como la región donde ocurrió la avalancha, i.e. donde  $\Delta u > 0$ , y en este caso  $\vec{x}$  tiene un nuevo sistema de referencia local, relativo a  $\mathcal{D}$ . A  $S_x$  como función de  $x$  la llamamos forma espacial de una avalancha. En el ejemplo de la figura 2.7c el dominio  $\mathcal{D}$  incluye los valores de  $x$  en el rango que define  $\ell$ . Uno de los aspectos novedosos del trabajo que realizamos es el análisis de  $S_x$  para una cuerda elástica forzada elásticamente a velocidad constante tanto de manera homogénea como desde un extremo (Sec. 2.2.2).

**Parámetros característicos** En vez de utilizar la forma espacial que describe una avalancha, se suelen utilizar parámetros característicos. Lo más común es caracterizar a una avalancha mediante su volumen  $S$ , aunque también se pueden usar su área  $\mathcal{A}$  y extensión  $\ell$  definidos como:

$$S := \int_{\mathcal{R}^{d_x}} \Delta u(\vec{x}) = \int_{\mathcal{D}} d\vec{x} S_x \quad \mathcal{A} := \int_{\mathcal{D}} d\vec{x} \quad \ell := \mathcal{A}^{1/d_x} \quad (2.34)$$

Al realizar simulaciones numéricas de un objeto elástico, el espacio  $\mathcal{R}^{d_x}$  debe discretizarse en una red. En estos casos,  $S$  y  $\mathcal{A}$  son proporcionales al número de inestabilidades y al número de sitios involucrados en una avalancha respectivamente.<sup>18</sup>

**Distribución de tamaños** Si uno trabaja a fuerzas mucho menores que la fuerza crítica, el sistema estará quieto o eventualmente se producirán avalanchas de tamaños pequeños. Al acercarse al punto crítico, además de existir avalanchas de tamaños pequeños, también se desarrollan avalanchas cada vez mayores. De esta manera, al aplicar una fuerza suficientemente cerca de la crítica en un sistema que no presenta criticalidad auto-organizada, se observarán avalanchas de tamaño del sistema. Un primer resultado de esta fenomenología es que cerca de la transición, existen avalanchas de tamaños muy diferentes. Más específicamente, se suele observar que tanto  $S$ ,  $\mathcal{A}$  y  $\ell$  presentan una distribución estadística que llamamos genéricamente  $\mathcal{P}_{X_{\>}}(X) \equiv \mathcal{P}(X|X_{\>})$  o  $\mathcal{P}_{\Theta}(X) \equiv \mathcal{P}(X|\Theta)$  indicando explícitamente la existencia de un límite a eventos grandes regulado por el parámetro  $X_{\>}$ , o la dependencia con algún parámetro o protocolo  $\Theta$ . La distribución más observada en sistemas críticos es una ley de potencias con un corte

<sup>17</sup>En este ejemplo, tanto  $u$  como  $x$  son continuos, en contraposición por ejemplo contra el modelo de la cuerda elástica utilizado en este trabajo presentado en la figura 2.7a, donde ambos son discretos. Además, el desorden es diferente. En la figura 2.7a los centros de anclaje están equiespaciados en la dirección  $x$ .

<sup>18</sup>Queremos notar que en la literatura, al hablar del tamaño de una avalancha se suelen referir a su volumen, aunque pueden también referirse a su área, e.g. (Ramos, 2010).

abrupto a eventos grandes ('cutoff').<sup>19</sup>

$$\mathcal{P}(X|X_>) \sim \mathcal{P}_\tau(X) g_X(X/X_>); \quad \mathcal{P}_\tau(X) \sim X^{-\tau_x}; \quad g_X(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \gg 1 \\ g_0 & \text{si } x \ll 1 \end{cases}. \quad (2.35)$$

La función  $\mathcal{P}_\tau(X)$  es una ley de potencias pura y la función  $g_X(s)$  produce el corte a eventos grandes.  $g_X(s)$  suele ser considerada un exponencial estirado  $\exp(-s^m)$ . A continuación mostramos que el valor de  $X_>$  depende de la distancia del parámetro de control a su valor crítico.<sup>20</sup>

**Relaciones de escala y exponentes críticos** En el caso en que  $X \leftarrow \ell$ , si uno piensa a la extensión máxima de una avalancha  $\ell_>$  como una longitud de correlación en el sistema, entonces en analogía a las transiciones de sistemas en equilibrio, en un sistema de tamaño infinito, esta longitud diverge en el punto crítico, y diverge como una ley de potencias. Como veremos a continuación, si la extensión de las avalanchas crece, también la hace su área y volumen, de manera que esta relación se puede plantear genéricamente para  $X_>$ :

$$\begin{aligned} X_> &\sim \frac{1}{(F_{cg} - F^{th})^{\nu_x}} && \text{Carga rígida homogénea a } F_{cg} \text{ constante} \\ X_> &\sim \frac{1}{(m^2)^{\gamma_x}} && \text{Carga elástica homogénea a } v_{cg} \text{ constante} \\ X_> &\sim L^{\alpha_x} && \text{Sistema crítico auto-organizado} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Aquí incluimos la divergencia típica de  $X_>$  para distintos protocolos de carga. También presentamos la divergencia observada en los sistemas que presentan SOC, donde  $L$  indica la longitud unidimensional de un sistema de tamaño  $L^{d_x}$ . Las ecuaciones recién presentadas son un ejemplo de relaciones de escala cerca de la transición que definen exponentes críticos  $(\nu_x, \gamma_x, \alpha_x, \tau_x)$ . La relación más básica vincula el deslizamiento de un punto típico con la extensión de una avalancha:

$$S_\phi \sim \ell^\zeta. \quad (2.37)$$

Aquí denotamos al punto típico como  $\phi$ , i.e.  $x \leftarrow \phi$ , y a su deslizamiento  $S_x$  como  $S_\phi$ . Este punto es un punto medido desde un sistema de referencia dentro de la avalancha, e.g. puede ser el punto de máximo deslizamiento. El exponente  $\zeta$  se llama coeficiente de rugosidad y es un exponente universal en el sentido que esta determinado por la clase de universalidad de cada problema, i.e. sistemas que presenten un mismo  $\zeta$ , probablemente van a pertenecer a la misma clase de universalidad. A partir de la ecuación 2.37 y las definiciones 2.34, se puede relacionar el volumen de una avalancha con su extensión considerando una avalancha compacta, i.e.  $S = A \times S_\phi$ :

$$S \sim \ell^{d_x + \zeta} \quad \frac{dS}{d\ell} \sim \ell^{d_x + \zeta - 1} \quad (2.38)$$

Básicamente, lo que estamos diciendo es que a menos de una constante, el volumen es el producto del área  $\ell^{d_x}$  por un ancho típico  $\ell^\zeta$ . Esta relación permite relacionar los exponentes de decaimiento para  $S$  y  $\ell$  de la distribución de tamaños (Ec. 2.35):  $\tau_S$  y  $\tau_\ell$  respectivamente. Teniendo en cuenta además la ley de transformación de variables estadísticas  $P(S)dS = P(\ell)d\ell$  se obtiene:

$$\tau_S = 1 + \frac{\tau_\ell - 1}{d_x + \zeta} \quad (2.39)$$

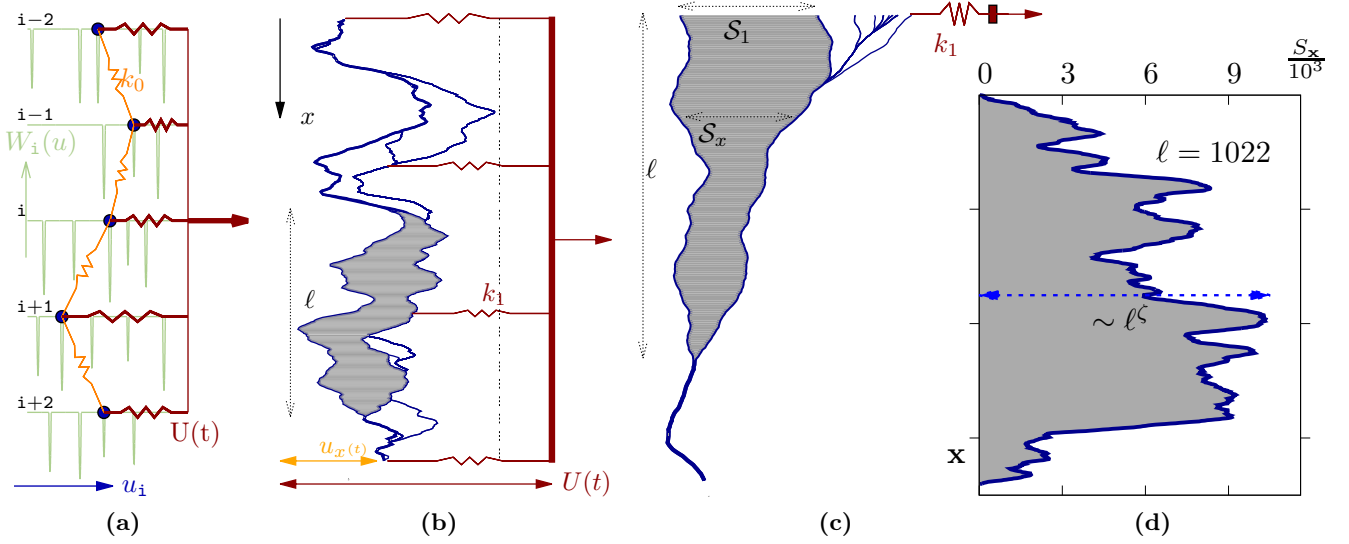
Analogamente, si consideramos que  $S_\phi$  también esta distribuido de acuerdo a una ley de potencias con exponente de decaimiento  $\tau_\phi$ , a partir de la ecuación 2.37 se obtiene

$$\tau_\phi \equiv \tau_S(d_x = 0) = 1 + \frac{\tau_\ell - 1}{\zeta} \quad (2.40)$$

Enfatizamos que los exponentes críticos son muy robustos ante cambios en detalles microscópicos de los modelos utilizados para simular los sistemas EMD y su dinámica. En la sección 2.2.2 calculamos estos exponentes para los distintos protocolos estudiados.

<sup>19</sup>Este no es siempre el caso. Pueden observarse situaciones menos comunes como la existencia de hombros a eventos grandes. Por ejemplo, en la sección 2.2.2 mostramos que para una cuerda elástica forzada elásticamente desde un extremo  $\mathcal{P}(\ell)$  es una ley de potencias pura para todo  $\ell$  menor al tamaño del sistema y presenta un pico en las avalanchas del tamaño del sistema.

<sup>20</sup>Muchas veces el cálculo de  $X_>$  depende mucho del criterio utilizado en algún ajuste funcional. En (Aragón, 2011, Sec. 2.1.1) y (Rosso et al., 2009) se muestra cómo se puede obtener numéricamente el valor de  $X_>$  de forma sistemática a partir del primer y segundo momento de  $\mathcal{P}(X|X_>)$ .



**Figura 2.9:** (a) Esquema de una cuerda elástica discretizada donde cada uno de sus nodos es forzado externamente por un resorte de constante  $k_{cg}$  (**Carga homogénea**).  $u_{cg}(t)$  indica la posición del extremo libre de la carga. (b) Múltiples configuraciones de la cuerda presentada en (a) a gran escala. Se observa la dinámica de avalanchas, una de las cuales está sombreada y se marca su extensión  $\ell$ . (c) Configuraciones de la cuerda presentada en (a) a gran escala pero ahora la carga externa actúa únicamente en un extremo  $i \equiv u = 1$  (**Carga local**). Se le resta un perfil parabólico para una mejor visualización. (d) Forma espacial de una avalancha  $S_x = \Delta u(x, t)$  (Ec. 2.33). Se presenta el escaleo de un punto típico  $S_\phi \sim \ell^\zeta$  (Ec. 2.37).

Típicamente, la dinámica crítica de los sistemas EMD ha sido estudiada en una primera aproximación elástica armónica -clase de universalidad Quenched-Edwards-Wilkinson (Barabasi & Stanley, 1995). (QEW)- en situaciones donde se les aplica una acción externa espacial y temporalmente homogénea. En nuestro trabajo presentado a continuación consideramos este caso como referencia y evaluamos los efectos de impulsar al sistema localmente.

### Protocolos de forzado elástico en una cuerda elástica

En ausencia de fuerzas externas y efectos térmicos, la cuerda permanece indefinidamente en un estado meta-estable donde las fuerzas elásticas entre sus nodos y las fuerzas de anclaje se equilibran. Al aplicar una fuerza externa suficientemente grande en alguna región de la cuerda, eventualmente hay un deslizamiento que comienza en dicha región y puede extenderse a regiones que no son afectadas por la carga externa. En este trabajo elegimos aplicar una carga externa elástica utilizando resortes de constante  $k_{cg}$  y moviendo el extremo libre del resorte a velocidad constante  $v_{cg}$  de manera que su posición aumenta linealmente en el tiempo:  $u_{cg}(t) = v_{cg}t$  (Sec. 1.2.1). En la figura 2.9a se observa una cuerda elástica discretizada con 5 nodos unidos por resortes de constante  $k_{int}$  en una situación donde todos de ellos son forzados por la carga externa. A esta situación la llamamos **forzado o carga homogénea**. Se trabaja en un límite cuasi-estático de manera que a medida que evoluciona el tiempo,  $u_{cg}(t)$  aumenta lentamente, incrementando la fuerza externa aplicada sobre cada nodo, cuya posición indicada por  $u_i(t)$  se encuentra fija. La fuerza externa resulta:

$$F_{cg} := k_{cg}(u_{cg}(t) - u_1(t)) \quad (2.41)$$

En algún momento esta fuerza es suficientemente grande como para desestabilizar alguno de los nodos. A este nodo lo llamamos **epicentro**. Esto quiere decir que el epicentro es el primer nodo en el cual el balance de fuerzas elásticas (internas más externas) superan su umbral de fricción (establecido por la pendiente máxima del pozo de potencial en el que se encuentra dicho nodo). A partir de este momento, y hasta que el sistema esté nuevamente en una configuración de equilibrio de fuerzas, la dinámica ocurre en una escala de tiempos mucho más rápida que la del forzado externo. Esta dinámica rápida se conoce como dinámica de avalancha y fue introducida en la sección anterior en el marco general de una dinámica crítica.

**Carga homogénea** En la figura 2.9b se presenta una secuencia de configuraciones de una cuerda a gran escala, de manera que la discretización no se aprecia. Al ser forzada homogéneamente hacia la derecha, la cuerda evoluciona en dicha dirección intermitentemente de a regiones, con velocidad media igual a la de la carga externa. Las áreas encerradas entre configuraciones consecutivas son el área de cada avalancha de tamaño  $S$  y extensión  $\ell$ , una de las cuales está sombreada. En la figura 2.9d se presenta la forma de dicha avalancha  $S_x$  como función de  $x$ . Se observa el aspecto rugoso de la misma y se marca que el deslizamiento máximo escalea como  $\sim \ell^\zeta$ . En un forzado homogéneo todos los puntos son equivalentes y la cuerda puede avanzar sin necesidad de que existan avalanchas del tamaño del

sistema.

**Carga local** En la figura 2.9c se presenta el caso que utilizamos como referente de un **forzado local**. Aquí forzamos a la cuerda de un solo punto en uno de sus extremos (elegimos en  $x = u_0 = 1$ ). Se indica explícitamente la variable  $S_x$  que indica cuánto se desplazó el punto  $x$  durante una avalancha y la variable  $S_1$  que indica el valor de  $S_x$  para  $x = 1$ . Por un lado, esta configuración condiciona a que el **epicentro** de las avalanchas siempre sea el punto de carga. Esto implica que la única forma de que se mueva el punto del extremo opuesto  $x = L$  es mediante avalanchas de tamaño del sistema, i.e. al forzar la cuerda localmente la extensión máxima de las avalanchas esta regulada por el tamaño del sistema. Esta es una condición necesaria que deben cumplir los sistemas críticos auto-organizados y es el caso de la dinámica sísmica que presentan las placas tectónicas, donde la máxima magnitud de los terremotos está determinado por la extensión de las placas (Scholz, 2002). Por otro lado, al aplicar la carga externa localmente, el punto de aplicación se aleja del extremo opuesto de la cuerda y luego de un transitorio, las fuerzas elásticas  $\partial_x^2 u$  se equilibran con las fuerzas de anclaje cuyo valor medio es constante. Esto resulta en una configuración media de la cuerda con forma de parábola:  $\langle u(x) \rangle \sim (x - L)^2$ .

En todos los casos analizados aplicamos una carga elástica, donde el parámetro  $m^2$ , definido como el cociente entre las constantes elásticas de la carga externa  $k_{cg}$  y de la cuerda  $k_{int}$ , va a jugar un rol importante en la dinámica de las avalanchas. Ya sea para una carga local u homogénea sobre todo el sistema, el forzado elástico presenta dos límites bien diferentes descriptos a continuación.

**Fuerza constante** En una situación estacionaria, si  $k_{cg} \rightarrow 0$  el resorte se elonga lo suficiente para que el valor medio de la fuerza que ejerce el resorte sobre la cuerda en cada punto  $\langle F_{cg}(u, t) \rangle_u$  sea igual a la suma de las demás fuerzas presentes:  $\langle F_{int}(u) \rangle_u + \langle F_{pin}(u, x) \rangle_u$ . Donde  $\langle \dots \rangle_u$  hace referencia a un valor medio sobre configuraciones de la cuerda. Al promediar las fuerzas elásticas internas, dicha contribución se anula y al promediar las fuerzas de fricción originadas en los centros de anclaje se obtiene el valor medio de su distribución estadística:  $\langle F_{pin} \rangle$ . Esto resulta en una carga externa de valor medio constante. Cuanto más chico es  $k_{cg}$ , mayor es la elongación del resorte de manera que el deslizamiento  $S_x$  que se produce durante una avalancha se vuelve comparativamente despreciable.

**Desplazamiento constante** Si  $k_{cg} \rightarrow \infty$  el resorte de la carga externa se vuelve rígido. De esta manera, durante una avalancha se limita el deslizamiento de los puntos cargados y avanzan prácticamente en su totalidad durante la dinámica cuasi-estática. Esto permite entender cualitativamente el resultado que veremos más adelante de que si una cuerda se carga homogéneamente, únicamente se obtienen avalanchas del tamaño del sistema en el límite  $k_{cg} \rightarrow 0$ . Es por esto que en el caso homogéneo no trabajamos en el límite de deslizamiento constante.

En este trabajo analizamos principalmente tres protocolos de forzado: (i) una carga elástica homogénea en el límite de fuerza constante que llamaremos carga homogénea con  $m^2 \rightarrow 0$  o simplemente **carga homogénea**; (ii) una carga elástica local en el límite de fuerza constante que llamaremos carga local con  $m^2 \rightarrow 0$  o simplemente **carga local blanda**; y (iii) una carga elástica local en el límite de deslizamiento constante que llamaremos carga local con  $m^2 \rightarrow \infty$  o simplemente **carga local rígida**.

## Energía del sistema

La cuerda de longitud  $L$  presenta una energía potencial y una elástica con contribución interna y externa. En este trabajo consideramos la aproximación de pozos angostos utilizada por Jagla (2010) para describir un potencial de corto alcance y aleatorio. La idea es que los pozos de un potencial continuo son aproximados por deltas de separación e intensidad aleatoria con valores medios bien definidos. Un esquema de este potencial se presenta en las figuras 2.7a y 2.9a. La energía externa en el forzado homogéneo,  $\mathcal{E}_{cg}^H$ , y para el forzado local,  $\mathcal{E}_{cg}^L$ , originadas en la carga elástica para una dada configuración de la cuerda a tiempo  $t$  son descriptas por las siguientes ecuaciones:

$$\mathcal{E}_{cg}^H(t) = \frac{k_{cg}}{2} \int_0^L \left( u_{cg}(t) - u(x, t) \right)^2 dx \quad \mathcal{E}_{cg}^L(t) = \frac{k_{cg}}{2} \left( u_{cg}(t) - u(x_0, t) \right)^2 \quad (2.42)$$

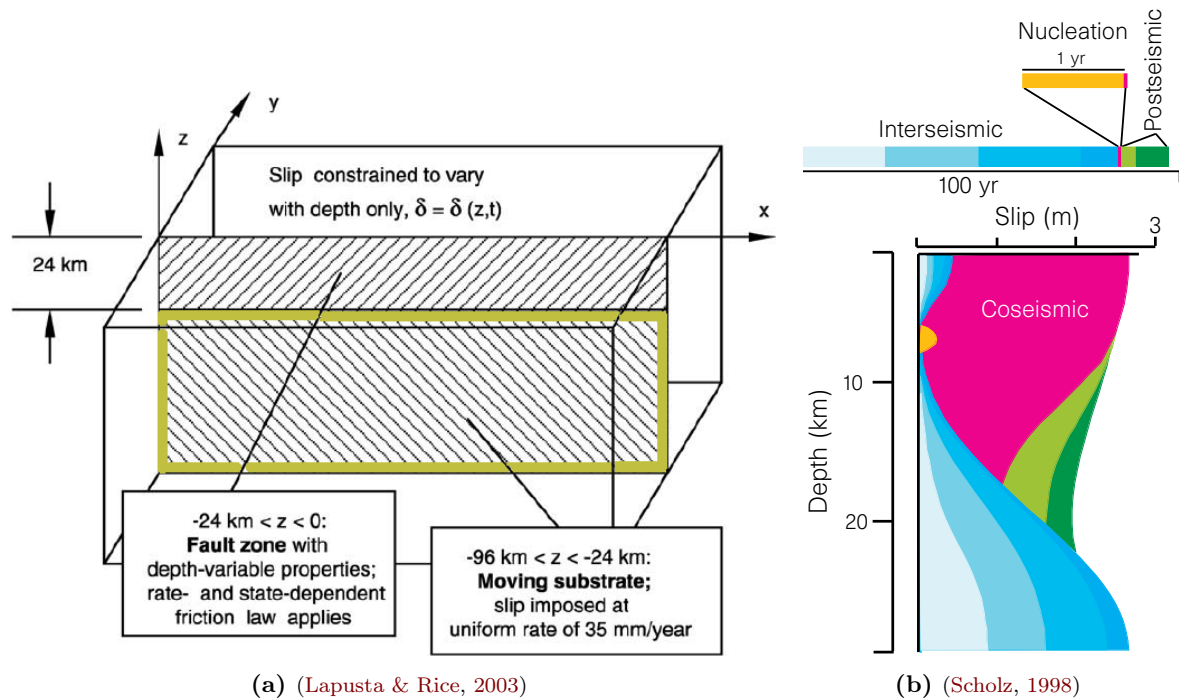
donde  $x_0$  es el punto de aplicación al forzar la cuerda localmente. La energía interna de la cuerda tiene una única contribución elástica de corto alcance (a primeros vecinos en la versión discreta):

$$\mathcal{E}_{int}(t) = \frac{k_{int}}{2} \int_0^L \left( \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 dx \quad (2.43)$$

## Forzado inhomogéneo: motivación y estudios previos

La situación de forzado inhomogéneo es de interés para entender diversas situaciones experimentales. Algunas fueron introducidas en la sección 1.2.1 al presentar los distintos protocolos de forzado. Vamos a dejar de lado aquellas





**Figura 2.10:** (a) Esquema presentado por Lapusta & Rice (2003) para modelar una falla ‘strike-slip’. (b) Extraído de Scholz (1998). Resultados de las simulaciones realizadas por Tse & Rice (1986) para este tipo de fallas. Con distintos colores se marcan las distintas escalas de tiempo en la que se producen los deslizamientos. En ambos casos, la carga externa deslizándose a velocidad constante es aplicada en las profundidades, i.e. opuesta al esquema presentado en la figura 2.9c.

situaciones donde se fuerza al sistema desde un borde en la dirección normal (‘peeling’), aunque la aplicación del modelo utilizado en esta sección a situaciones como cadenas moleculares ancladas en un sustrato, o vórtices superconductores anclados en defectos columnares (Fig. 2.15b), ambos forzados desde una punta con un SPM es bastante directa y queda pendiente. A continuación presentamos situaciones experimentales junto con algunos modelos existentes en la literatura de sistemas forzados que en todo momento están sujetos a un desorden espacial en toda su extensión (en contraste, en la situación de ‘peeling’ donde parte del sistema se va liberando del desorden que lo ancla a medida que el sistema evoluciona).

**Vórtices superconductores en una macla** Muy recientemente, vórtices individuales atrapados en una macla en superconductores con desorden han sido manipulados desde un extremo utilizando la punta de un SPM, logrando observar una dinámica intermitente (Shapira *et al.*, 2015). Esta situación puede ser modelada como una línea elástica unidimensional (el vórtice) forzada desde un extremo y desplazándose en un medio bidimensional (la macla). El caso de un vórtice no confinado en la macla, también experimentalmente realizable, no ha sido aún estudiado. Correspondería a una línea elástica unidimensional con dos componentes de deslizamiento en vez de una, moviéndose en un medio tridimensional (Kardar, 1998). Pretendemos continuar este estudio, incorporando en el modelo más detalles experimentales como por ejemplo considerar la respuesta ante un forzado oscilatorio en el tiempo.

**Pilas de granos** Frette *et al.* (1996) estudiaron experimentalmente la dinámica de una pila de arroz forzada inhomogeneamente, i.e. cada arroz es depositado en un único sitio, formando una pila que eventualmente llegará a un estado estacionario y evolucionará mediante una secuencia de avalanchas. Estos sistemas son ejemplos típicos que presentan criticalidad auto-organizada (presentados en el capítulo 2 al introducir al rozamiento como un fenómeno colectivo), más conocidos como pilas de arena, aunque los elementos depositados pueden representar cualquier unidad discreta, e.g. granos de cereal en un silo. Han sido estudiados con modelos de autómatas celulares como los modelos de Oslo (Christensen *et al.*, 1996) y Manna (Nakanishi & Sneppen, 1997). Paczuski & Boettcher (1996) propusieron un modelo de línea elástica forzada desde una punta que pertenece a la misma clase de universalidad que el modelo de Oslo (QEW). Sin embargo, sólo muy recientemente se ha establecido una conexión exacta entre el modelo de Manna y el de interfaces elásticas en la clase de universalidad de QEW LeDoussal & Wiese (2014). Aún resta realizar un mapeo del modelo de Oslo (Christensen *et al.*, 1996) en dimensiones mayores a uno (a priori definido en  $d = 1$ ) a modelos de interfaces, así como explorar posibles mapeos para modelos de interfaces elásticas en clases de universalidad distintas a QEW.

**Sistemas tectónicos** A partir del desarrollo de la teoría de la tectónica de placas en la década de 1960, y más específicamente, a partir de la idea propuesta por Brace y Byerlee en 1966 de que los terremotos son el resultado de una inestabilidad friccional del tipo ‘stick-slip’, el estudio de la dinámica friccional de objetos en contacto mecánico ha estado fuertemente motivado desde un punto de vista geofísico para entender la dinámica de las placas tectónicas. En este contexto, la mayoría de los modelos que hemos encontrado hacen referencia a un forzado homogéneo sobre toda la interface. Sin embargo, existen algunas situaciones descritas a continuación donde resulta natural considerar que el forzado no es puramente homogéneo sino que es aplicado en una región del sistema.

- **Fallas de subducción** En la figura 1.1a se esquematiza una falla de subducción, donde dos placas tectónicas se solapan debajo del océano. La placa más profunda presenta un forzado externo inhomogéneo. Cerca de la fosa oceánica existe una zona trabada y hacia el interior de la tierra una zona donde se acumulan tensiones (zona de creep) debido al forzado originado en los flujos del magma. Esta situación se ha modelado recientemente con bloques y resortes (Rubinstein *et al.*, 2011) en el contexto de una serie de trabajos teóricos y experimentales para estudiar el comienzo del deslizamiento.
- **Fallas ‘strike-slip’** Las fallas tectónicas de deslizamiento se extienden hasta distintas profundidades a lo largo de la litósfera (Scholz, 2002). Aquellos casos que alcanzan la plastósfera, presentan claramente un forzado inhomogéneo. Esto se ve en la figura 2.10. La parte superior de la falla correspondiente a la schizosfera es forzada desde el inferior por la plastósfera que se desliza a velocidad constante debido a los flujos convectivos del magma en el interior de la tierra. En estos casos se han realizado simulaciones de sistemas de dimensión  $d = 1 + 1$  forzados desde las profundidades (la plastósfera), que incluyen leyes de rozamiento ad-hoc para observar un ciclo sísmico (Tse & Rice, 1986; Lapusta *et al.*, 2000; Lapusta & Rice, 2003) (Scholz, 2002, p.258).

Queda pendiente realizar un mapeo entre estos modelos detallados utilizados en geología y los modelos mínimos de objetos elásticos en medios desordenados.

**Bloques y resortes** El modelo mínimo presentado en la sección 2.1 para estudiar la dinámica friccional de sistemas en contacto no presenta un borde ya que tiene un único elemento. La extensión más directa de este modelo a uno que presente un borde es repetir dicho elemento un número de veces y agregar una interacción entre ellos. Burridge & Knopoff (1967) plantearon este modelo considerando elementos con inercia apreciable desplazándose en un potencial determinista con interacción elástica armónica a primeros vecinos en una red unidimensional (modelo Burridge-Knopoff). Pensando a la dinámica friccional como un fenómeno colectivo, establecieron las bases de los modelos utilizados en geología y física estadística para estudiar el rol de las fuerzas de rozamiento en la dinámica de terremotos. Si bien Burridge & Knopoff (1967) hicieron un experimento con ocho bloques unidos por resortes forzados desde un extremo, las simulaciones que realizaron, así como la mayoría de las posteriores extensiones de su modelo consideran un forzado homogéneo (i.e. se aplica la misma fuerza externa a todos los elementos del sistema).

**Dinámica de avalanchas** Gran parte de las extensiones del modelo Burridge-Knopoff se concentraron en estudiar la respuesta umbral frágil como una dinámica de avalanchas, i.e. el deslizamiento abrupto es una cadena de inestabilidades que ocurren en una escala de tiempos mucho más chica que la del forzado externo. La versión del modelo Burridge-Knopoff forzado desde un extremo es conocido como el ‘modelo del tren’ (determinista y con inercia) y su dinámica de avalanchas fue estudiada por de Sousa Vieira (1992), encontrando una distribución de tamaños con un exponente  $\tau$  mayor al caso homogéneo. Paczuski & Boettcher (1996) propusieron que este modelo pertenece a la misma clase de universalidad que la línea elástica forzada desde una punta y al modelo de Oslo de pilas de arena. Recien Chianca, C. V. *et al.* (2009) realizó el mapeo en una versión estocástica de los modelos. (Persson & Tosatti, 1996, Cap. 26) analiza la criticalidad auto-organizada en el ‘modelo del tren’ comparándola con la versión homogénea.

**Comienzo del deslizamiento** El experimento realizado por Rubinstein *et al.* (2004) para entender el comienzo del deslizamiento entre superficies secas en contacto impulsó el desarrollo de una serie de trabajos donde se estudió el forzado de objetos desde un costado.<sup>21</sup> La particularidad de estas experiencias es el uso de materiales transparentes que permiten visualizar directamente el área de contacto. Recomendamos ver (Trømborg, 2011) para una introducción y resumen del tema, (Svetlizky & Fineberg, 2014; Katano *et al.*, 2014) para experimentos recientes y (Rubinstein *et al.*, 2011) para una explicación detallada de la analogía entre el forzado desde un borde en las placas tectónicas y en el laboratorio. El principal resultado de un forzado inhomogéneo es que las tensiones en la interfaz se distribuyen inhomogéneamente, ocasionando deslizamientos precursores al deslizamiento global.

<sup>21</sup>Los modelos se han focalizado principalmente en una dinámica Newtoniana determinista Braun *et al.* (2009); Bouchbinder *et al.* (2011) y en la dinámica de deslizamientos precursores que ocurren localmente antes del deslizamiento global (Taloni *et al.*, 2015; Trømborg *et al.*, 2014; Trømborg *et al.*, 2011; Braun *et al.*, 2009).

### 2.2.2. Respuesta dúctil vs. frágil: criticalidad regulada por las condiciones de carga

En esta sección presentamos un análisis estadístico de las avalanchas que se producen al aplicar distintos protocolos de forzado, i.e. simulamos la dinámica de una cuerda durante un tiempo suficientemente largo como para muestrear suficientes avalanchas. Por un lado, los centros de anclaje aleatorios producen que el desarrollo de las avalanchas no sea determinístico y se deba analizar su forma en valor medio. Por otro lado, existen avalanchas de tamaños muy diferentes, por lo que es necesario caracterizar al sistema mediante una distribución de tamaños. Además, ponemos a prueba distintas relaciones de escala planteadas calculando la distribución de saltos locales que cumplen determinados puntos.

#### Forma espacial $S_x$

En la sección anterior definimos la forma espacial de las avalanchas  $S_x$  para un objeto elástico general descrito por  $u(x, t) \equiv u_x(t) \equiv u_i(t)$ . Se obtiene como la resta entre la configuración de  $u$  al terminar la avalancha con la configuración de  $u$  justo antes de que se desencadene. Nos interesa plantear una ecuación analítica que describa  $S_x$ . En la figura 2.9d presentamos un ejemplo de  $S_x$  para una avalancha de extensión  $\ell = 1022$  obtenida al forzar una cuerda homogéneamente. En primer lugar queremos notar que  $S_x$  es rugosa, más aún,  $S_x$  es diferente para cada avalancha en particular, incluso aquellas de igual extensión. Es por esto que en primera instancia nos interesa caracterizar un sistema mediante el promedio de la forma de una avalancha.  $S_x$  se puede promediar de diferentes maneras, e.g. promediando todas las avalanchas de una misma extensión, un mismo volumen, o una misma altura máxima. En este trabajo elegimos fijar la extensión  $\ell$ , de manera que al hablar de la forma o forma media nos referimos al promedio de  $S_x$  para un dado valor de  $\ell$ :  $\langle S_x \rangle_\ell$ .

#### Figura 2.11: Escaleo de la forma media de las avalanchas $\langle S_x \rangle_\ell$

En la figura 2.11 presentamos distintos gráficos para analizar la forma media de las avalanchas al forzar la cuerda bajo los tres protocolos introducidos en la sección 2.2.1. La fila (a) corresponde a una carga **homogénea** con  $m^2 \rightarrow 0$ ; la fila (b) a una carga **local blanda** con  $m^2 \rightarrow 0$ ; la fila (c) a una carga **local rígida** con  $m^2 \rightarrow \infty$ . A continuación hacemos un análisis de los resultados en cada una de las columnas de la figura 2.11, de manera de comparar los distintos protocolos de forzado.

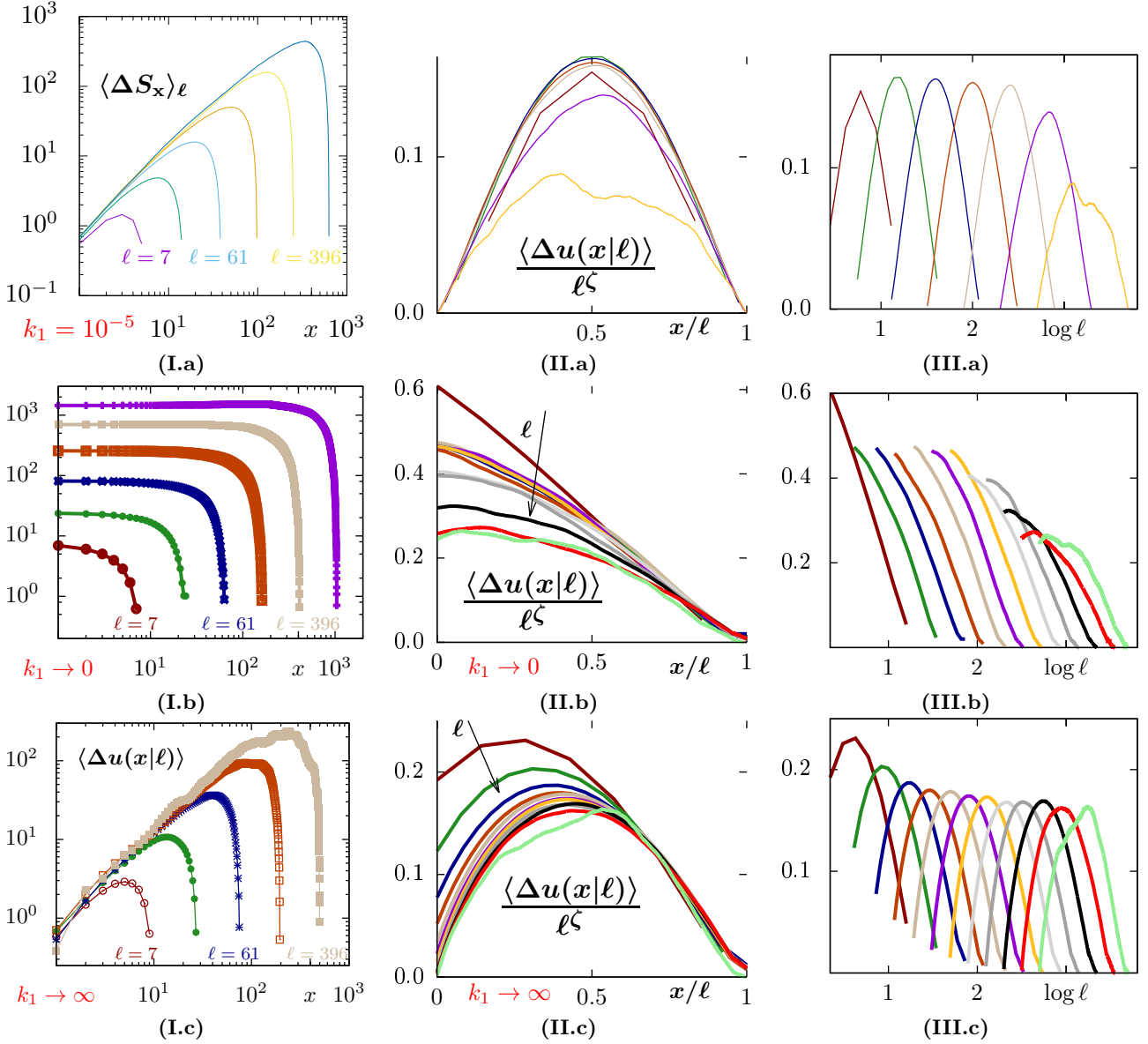
**Primera columna** Se grafica en cada caso (escala **log – log**) la forma media  $\langle S_x \rangle_\ell$  como función de  $x$  para distintos  $\ell$ . En todos los casos, avalanchas cada vez mayores presentan un deslizamiento máximo mayor. Cualitativamente, la carga **homogénea** (I.a) se comporta como la carga **local rígida** (I.c) donde se observa un máximo bien definido y se anula en los extremos  $x = 0$  y  $x = \ell$ . En cambio, en la carga **local blanda** (I.b) el origen es uno de los puntos de mayor deslizamiento.

**Segunda columna** Se grafican los mismos datos analizados en la columna I, junto con otros de avalanchas más grandes pero ahora haciendo una normalización adecuada en cada eje. Teniendo en cuenta la extensión de cada avalancha, graficamos  $\langle S_x \rangle_\ell / \ell^\zeta$  en función de  $x/\ell$ . La normalización elegida en la abscisa es natural ya que de esta manera todas las avalanchas se anulan cuando la abscisa vale uno ( $x/\ell = 1$ ). La normalización en la ordenada puede resultar algo arbitraria, pero es un *ansatz* típicamente utilizado en los modelos de avalanchas. Utilizamos el valor  $\zeta = 1,25$  que es el coeficiente de rugosidad conocido para la carga homogénea. La idea es que si todas las curvas colapsan entonces las avalanchas pueden ser descriptas por una curva universal que depende únicamente del cociente  $x/\ell$ . Se observa que existen algunas líneas que colapsan y otras que no.

**Tercera columna** Para aclarar cuáles de las avalanchas presentadas en la columna II son las que colapsan, se presentan las mismas curvas pero desfasando su centro ( $x/\ell = 0,5$ ) al valor de  $\ell$  correspondiente. Se observa que en ningún caso existe un colapso para avalanchas pequeñas ( $\ell \lesssim 10$ ). Probablemente esto se deba a un efecto de la discretización de la cuerda. En la carga **homogénea** (II.a), las dos curvas de mayor extensión tampoco presentan un colapso. Como veremos al analizar la distribución de tamaños de las avalanchas, esto se debe a que dichos valores de  $\ell$  corresponden a avalanchas que no están en la región crítica y son reguladas por el ‘cutoff’. En la carga **local blanda** se observa un claro colapso a valores intermedios de  $\ell$  mientras que en la carga **local rígida** se observa un claro colapso a valores grandes de  $\ell$  (la curva correspondiente a la mayor extensión presenta una forma irregular debido a la falta de estadística).

#### Forma universal de las avalanchas $s_\Theta(x/\ell)$

Los resultados recién presentados nos muestran que para cada protocolo de forzado existe un rango de tamaños en el cual las curvas colapsan al graficar  $\langle S_x \rangle_\ell / \ell^\zeta$  en función de  $x/\ell$ . Esto indica que en dicho rango de  $\ell$ , existe



**Figura 2.11:** Escalado de la forma media de las avalanchas para distintos protocolos de forzado: (a) carga **homogénea**; (b) carga **local blanda**; (c) carga **local rígida**. Ver descripción en el cuerpo del texto.

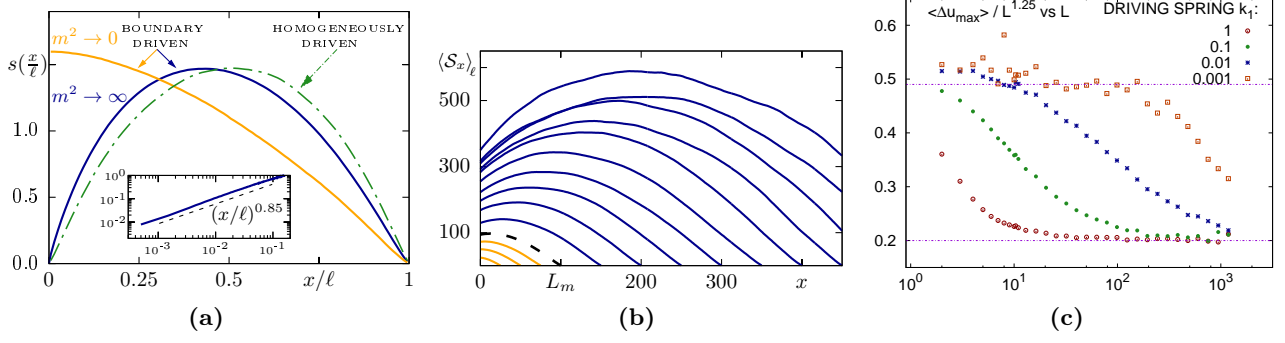
una forma universal (que denotamos  $s$ ) para cada protocolo (que denotamos  $\Theta$ ) que depende únicamente de  $x/\ell$ :

$$\langle S_x \rangle_\ell = \ell^\zeta s_\Theta(x/\ell). \quad (2.44)$$

En la figura 2.12a presentamos los resultados de  $s_\Theta(x/\ell)$  para los tres protocolos previamente analizados en la figura 2.11 considerando avalanchas de  $\ell = 2500$ .

**Carga homogénea** En este caso la forma obtenida se puede ajustar por una parábola, i.e. se anula linealmente en los extremos. Esta simetría observada respecto del punto medio de la avalancha  $x = \ell/2$  es esperable ya que en esta situación todos los puntos de la cuerda son equivalentes y la forma debe anularse en los extremos. Si bien la cuerda cargada homogéneamente ha sido estudiada extensamente, no hemos encontrado en la literatura reportes de la forma media espacial de una avalancha, en contraste con la forma temporal mucho más estudiada (Papanikolaou *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011).

**Carga local blanda** En este caso la punta se puede mover libremente durante una avalancha de manera que el deslizamiento máximo de la avalancha ocurre en la punta o cercana a ella. Como el punto de máximo deslizamiento es un punto típico, esto nos dice que el punto de forzado es un punto típico de manera que se puede aplicar la ecuación



**Figura 2.12:** (a-b) Forma espacial de las avalanchas. Ver texto. (c) Escaleo del máximo deslizamiento de una avalancha en función de su extensión para distintos valores de la rigidez de la carga.

2.37 para  $x = 1$ :

$$S_1 \sim \ell^\zeta \quad (2.45)$$

Además, se observa que, a menos de una pequeña diferencia en el máximo, el perfil es la mitad del perfil homogéneo previamente descrito, i.e. también se anula linealmente en  $x = \ell$ . Enfatizamos que la equivalencia observada entre  $s_\Theta$  de la carga homogénea y la carga local blanda indica que el efecto de localizar la carga cuando  $m^2 \rightarrow 0$  solamente impone el punto donde comienza la avalancha, pero no cambia la física del sistema homogéneo. Esto es consistente con la fenomenología observada en la distribución de tamaños descrita en las próximas secciones.

**Carga local rígida** En este caso el deslizamiento de la punta está limitado por la rigidez del resorte de la carga externa. Esto implica que  $S_1 \rightarrow 0$  a medida que  $m^2 \rightarrow \infty$ . Por otro lado, al igual que en los demás protocolos, el otro extremo también debe anularse, de hecho lo hace linealmente. Sin embargo, en este protocolo ya no existe la simetría observada en la carga homogénea por lo que el máximo no va a estar en  $x = \ell/2$ . Más aún, se observa que se anula con una potencia  $\gamma'$  menor a uno en el borde izquierdo (ver inset de la figura 2.12a).

**Forma funcional** Proponemos una función analítica para describir la forma universal de las avalanchas, análogas a las propuestas para las formas temporales analizadas en (Papanikolaou *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011):

$$\begin{aligned} s_\Theta(y) &= C_0 y^{\gamma'} (1-y)^\gamma \\ s'_\Theta(y) &= C_0 y^{\gamma'-1} (1-y)^{\gamma-1} (\gamma' - (\gamma' + \gamma)y) \end{aligned} \quad (2.46)$$

De esta manera se puede describir la forma observada en la carga **homogénea** con  $\gamma = \gamma' = 1$  y la forma observada en la carga **local rígida** con  $\gamma = 1$  y  $\gamma' \simeq 0,85$ . Más específicamente, en ambos casos se observa que  $\gamma \rightarrow 1$  desde valores mayores a 1 a medida que  $\ell \rightarrow \infty$ . La forma en la carga **local blanda** se obtiene desfasando y reescalando adecuadamente la forma homogénea en el eje de las abscisas.

En síntesis, si bien  $\langle S_x \rangle_\ell \sim \ell^\zeta$  con  $\zeta = 1,25$  en los distintos protocolos de forzado, la forma universal  $s_\Theta(x/\ell) = \langle S_x \rangle_\ell / \ell^\zeta$  es diferente en cada caso.

### Transición de carga local blanda a local rígida

A continuación presentamos qué sucede con la forma media de las avalanchas al cambiar la rigidez de la carga externa. Teniendo presente las formas universales presentadas en la figura 2.12a, partiendo de una carga local blanda donde el extremo forzado se mueve libremente, resulta natural considerar que a medida que la carga externa se vuelve más rígida, el deslizamiento libre de dicho punto se va restringiendo, de manera que la forma de  $m^2 \rightarrow 0$  tiende continuamente a la forma de  $m^2 \rightarrow \infty$ . En la figura 2.12b se observa que para un dado valor de  $m^2$  intermedio, las avalanchas chicas presentan la forma de las avalanchas de un sistema con carga local blanda y a medida que aumenta el tamaño de las avalanchas, llega un momento que el punto forzado no puede avanzar lo suficiente cambiando la forma de las avalanchas de manera que el punto máximo ya no es el punto de aplicación de la carga, sino que se va desplazando hacia el centro del perfil  $x = \ell/2$ . Identificamos a la extensión en la cual el punto forzado deja de ser el punto de máximo deslizamiento como  $\ell_m$ , cuya avalancha se indica en línea punteada.

La transición también se puede observar en la figura 2.12c. A partir de los gráficos presentados en la columna III de la figura 2.11 para la forma universal de las avalanchas, se grafica únicamente el punto de máximo deslizamiento de cada avalancha de extensión  $\ell$  en función de  $\ell$  para sistemas forzados localmente con distintos valores de  $m^2$ . Un valor constante indica que el  $\langle S_x \rangle_\ell \sim \ell^\zeta$ . Los límites  $m^2 \rightarrow 0$  y  $m^2 \rightarrow \infty$  tienden a una constante para avalanchas chicas y grandes respectivamente. Para valores intermedios de  $m^2$  se observa que existe una transición ancha y suave entre los dos límites de forzado, e.g. un sistema forzado con un  $m^2 \sim 0,01$  presenta avalanchas cuyo punto de



carga se mueve libremente solo para avalanchas de  $\ell \lesssim 20$  y avalanchas cuyo punto de carga esta completamente restringido por la carga externa para avalanchas de  $\ell > 1000$ .

### Cambios de energía durante una avalancha

El hecho de que  $S_x$  nunca toma valores negativos indica que durante una avalancha la cuerda siempre avanza en la dirección de la carga. Como detallamos a continuación, esto resulta en un aumento de la energía elástica interna de la cuerda y una disminución de la energía elástica externa. Para realizar el análisis podemos calcular los cambios de energía producidos durante una avalancha de extensión  $\ell$  con forma descripta por el perfil universal  $\langle S_x \rangle_\ell = \ell^\zeta s_\Theta(x/\ell)$  (Ec. 2.44 y Ec. 2.46).

**Energía elástica interna** Como  $S_x \equiv \Delta u \geq 0$  la cuerda se estira en la región donde ocurre una avalancha, de manera que su energía aumenta:  $\Delta \mathcal{E}_{\text{int}} > 0$ . Este aumento depende del tamaño de la avalancha y de la carga externa únicamente mediante la forma de  $S_x$ , que difiere en cada caso. A partir de la ecuación 2.43 se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_{\text{int}}(\ell) &= \frac{k_{\text{int}}}{2} \int_0^\ell \left( \frac{\partial \langle S_x \rangle_\ell}{\partial x} \right)^2 dx \\ &= \frac{k_{\text{int}}}{2} \ell^{2\zeta-1} \int_0^1 \left( s'_\Theta(y) \right)^2 dy \\ &\sim \ell^{2\zeta-1} \quad \text{independientemente del protocolo} \end{aligned} \quad (2.47)$$

La integral de  $s_\Theta$  esta acotada para todos los protocolos, por lo que el escaleo de la energía obtenida durante una avalancha con su extensión es el mismo en cada caso.

**Energía elástica externa** Como  $S_x \equiv \Delta u \geq 0$  el estiramiento de los resortes pertenecientes a la carga externa siempre se acortan en la región donde ocurre una avalancha, resultando en una disminución de su energía:  $\Delta \mathcal{E}_{\text{cg}} \leq 0$ . Luego durante la dinámica cuasi-estática la carga externa aumenta su energía en todos los puntos donde esta aplicada. A partir de la ecuación 2.42 se obtiene el valor de la energía que se pierde al producirse una avalancha de extensión  $\ell$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{ext}}^H(\ell) &= \frac{k_{\text{cg}}}{2} \int_0^\ell (\langle S_x \rangle_\ell)^2 dx && \text{Carga Homogénea} \\ &= \frac{k_{\text{cg}}}{2} \ell^{2\zeta+1} \int_0^1 \left( s_H(y) \right)^2 dy \sim \ell^{2\zeta+1} \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\Delta E_{\text{ext}}^L(\ell) = \frac{k_{\text{cg}}}{2} (S_1)^2 \sim \begin{cases} \ell^{2(\zeta-\gamma')} & \text{Carga Local Rígida} \\ \ell^{2\zeta} & \text{Carga Local Blanda} \end{cases} \quad (2.49)$$

Como era de esperar, en contraste con los cambios de energía interna, el escaleo de la energía externa con la extensión de las avalanchas depende claramente del protocolo.

En la figura 2.13 se muestra en un gráfico **log – log** la dependencia funcional de los cambios de energía interna y externa con la extensión de las avalanchas al forzar a la cuerda homogéneamente. Se observa que para las avalanchas menores el aumento en la energía elástica interna es mayor a lo que disminuye la energía elástica de la carga externa. Existe un valor de  $\ell$  donde ambas curvas se cruzan ( $\ell = \ell_m$ ), a partir del cual se puede determinar la longitud máxima de las avalanchas, i.e. en la carga homogénea el ‘cutoff’ esta regulado por  $\ell_m$ . A partir de las ecuaciones recién presentadas se obtiene que  $\ell_m \sim m^{-1}$  y  $\ell_m \sim m^{-2}$  para una carga homogénea y local blanda respectivamente.

### Distribuciones características: $\mathcal{P}(\ell)$ , $\mathcal{P}(S)$ y $\mathcal{P}(S_x)$

Como ya mencionamos al introducir los objetos elásticos (Sec. 2.2), cerca de la transición de desanclaje la dinámica se vuelve crítica. En analogía con fenómenos críticos de sistemas en equilibrio donde las transiciones están caracterizadas por la divergencia de una longitud de correlación, aquí la dinámica de avalanchas esta caracterizada por la divergencia de su tamaño máximo, i.e. las avalanchas pueden ser de distintos tamaños, y su tamaño máximo aumenta al acercarse al punto crítico. Más aún, se dice que el sistema esta cerca de la transición de desanclaje si la distribución de tamaños presenta una ley de potencias en algún rango con muchas avalanchas chicas y menos avalanchas grandes. La distribución de tamaños indica la relación precisa existente, e.g. cuantas avalanchas hay de tamaño 10 cada una de tamaño 100.

A continuación presentamos un análisis de las distribuciones  $\mathcal{P}(\ell)$ ,  $\mathcal{P}(S)$  y  $\mathcal{P}(S_x)$ . Si bien todas están originadas en la misma dinámica, cada una permite entenderla de distinta manera. Es más común encontrar trabajos donde analizan  $\mathcal{P}(S)$  en vez de  $\mathcal{P}(\ell)$ . Creo que esto se debe principalmente a que  $\mathcal{P}(S)$  es una distribución más ancha por lo que los exponentes que la caracterizan pueden ser calculados con mayor precisión. Primero utilizamos  $\mathcal{P}(\ell)$  para distinguir entre la fenomenología observada al forzar homogénea o localmente. Luego utilizamos  $\mathcal{P}(S)$  para mostrar detalles de un forzado local, incluyendo la dependencia con el tamaño del sistema. Continuamos con la presentación mucho menos común de la distribución de saltos locales  $\mathcal{P}(S_x)$ . Aquí pretendemos mostrar situaciones en las que su medición puede facilitar una distinción clara del régimen de medición. Finalmente mostramos la relación existente entre los distintos exponentes de decaimiento observados para las distribuciones previamente presentadas. Cuando es posible damos fórmulas para dichos exponentes que para el caso de una cuerda elástica, dependen únicamente del exponente de rugosidad determinado por la clase de universalidad del sistema.

**Notación** Como mencionamos en la sección 2.2, muchas veces hacemos referencia a  $\mathcal{P}(X)$  con  $X \equiv \ell, S$  o  $S_x$ , con un subíndice o con un condicional, indicando explícitamente la dependencia de la distribución con un parámetro de control, protocolo de forzado o algún detalle de las avalanchas analizadas.  $\mathcal{P}_m(X) \equiv \mathcal{P}(X|X_m)$  indica que la distribución presenta un cruce o ‘cutoff’ regulado por  $m$ .  $\mathcal{P}_<(X) \equiv \mathcal{P}(X|\ell < L)$  indica que se consideran únicamente avalanchas con  $\ell < L$ .  $\mathcal{P}_L(X) \equiv \mathcal{P}(X|\ell = L)$  indica que se consideran únicamente avalanchas de tamaño del sistema  $\ell = L$ . Cuando se trata de una ley de potencias nos referimos al exponente de decaimiento como  $\tau$ . Para determinar unívocamente cada caso utilizamos dos subíndices, el primero hace referencia a la variable de la distribución:  $\ell, S$  o  $x$  en el caso de saltos locales  $S_x$  y el segundo al protocolo de forzado:  $H, 0$  o  $\infty$  refiriéndose a una carga homogénea, local con  $m^2 \rightarrow 0$  o local con  $m^2 \rightarrow \infty$  respectivamente.

### Distribución de la extensión de una avalancha $\mathcal{P}(\ell)$

La fenomenología general observada se puede entender al analizar la distribución  $\mathcal{P}_m(\ell)$  (Fig. 2.13). El mínimo valor de  $\ell$  considerado es dos veces la distancia entre nodos ( $2\ell_{\text{prd}}$ ). Esto sucede cuando hay un único sitio que se desplaza. El máximo valor está determinado por el tamaño de la cuerda que denotamos  $L$ .

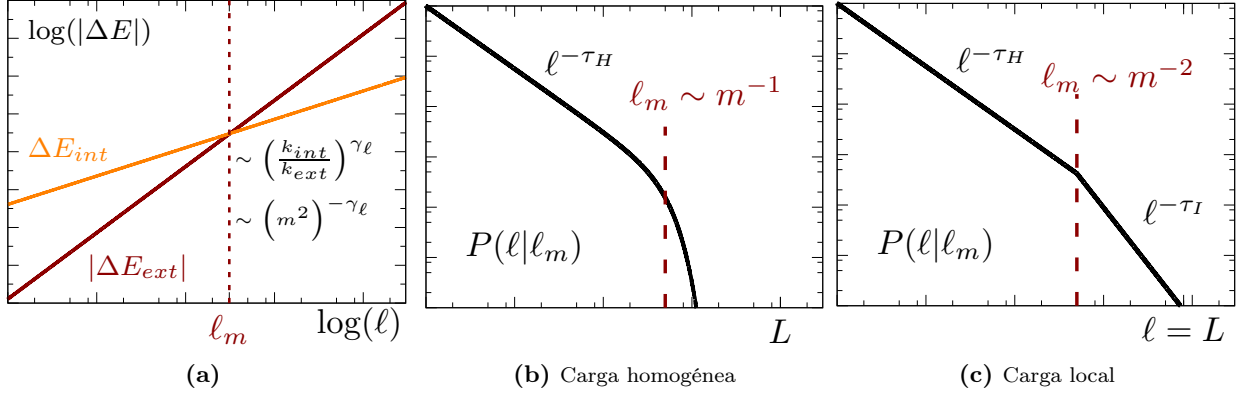
**Carga homogénea** En este caso la rigidez  $k_{\text{cg}}$  no solo fuerza al sistema sino que también tiene el efecto de una masa que limita el tamaño de las fluctuaciones a una escala mayor a  $\ell_m$ . Como se observa en la figura 2.13b la distribución  $\mathcal{P}_m(\ell)$  puede ser descripta por la ecuación 2.35, i.e es una ley de potencias con exponente  $\tau_{\ell H} \sim 1,25$  y un cutoff regulado por  $\ell_m$ , que como vimos en la sección anterior, cumple  $\ell_m \sim m^{-1}$ . En este protocolo solo hay avalanchas de tamaño del sistema si  $m$  es suficientemente chico.

**Carga local** Como explicamos en la sección 2.2.1, en este caso siempre hay avalanchas de tamaño del sistema, independientemente del valor de  $m$ . Ahora  $m$  regula un punto de quiebre en la distribución (en  $\ell = \ell_m$ ), separando dos leyes de potencias con exponentes de decaimiento bien definidos, que llamamos  $\tau_{\ell 0}$  y  $\tau_{\ell \infty}$  para valores de  $\ell$  respectivamente menores y mayores a  $\ell_m$  (Fig. 2.13c). Entendemos la existencia de este punto de quiebre que escala  $\sim m^{-2}$ , realizando dos consideraciones diferentes. Una es a partir de la forma media de las avalanchas descripta al comienzo de esta sección, donde se observa que las avalanchas con  $\ell \lesssim \ell_m$  presentan un máximo en el punto de forzado con un perfil equivalente a la forma que se obtiene en la carga homogénea. Esto justifica además que el valor observado para  $\tau_{\ell 0}$  sea igual al valor del exponente de decaimiento en el caso homogéneo:  $\tau_{\ell 0} = \tau_{\ell H} = 1,25$ . Por otro lado, el análisis sobre los cambios de energía promedio en una avalancha presentado en la sección anterior (Fig. 2.13a) también muestra la existencia de un punto donde se igualan en módulo las energías internas y externas. Este cruce también escala como  $\ell_m \sim m^{-2}$ .

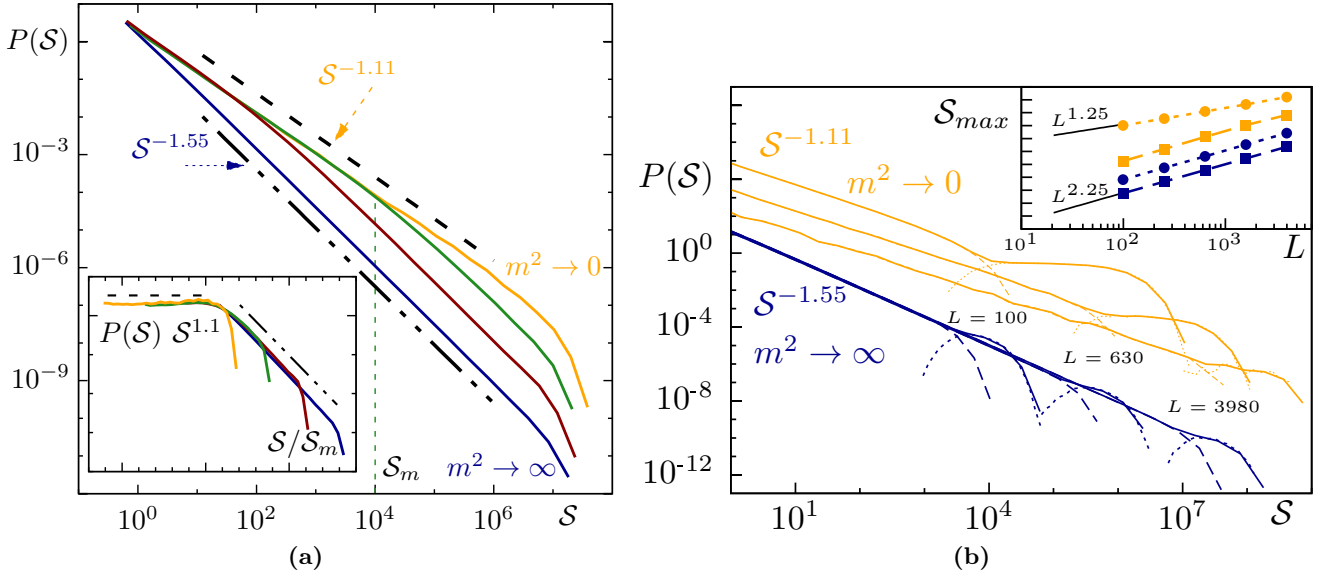
### Distribución del volumen de una avalancha ante una carga local: $\mathcal{P}(S)$

En la sección 2.2, al referirnos a objetos elásticos de dimensión arbitraria, introdujimos a la variable  $S$  como el volumen de una avalancha. Como se observa en las figuras 2.7c y 2.9, en el caso de la cuerda,  $S$  se refiere a un área. Aquí analizamos principalmente los resultados de cargar al sistema localmente, ya que para el caso homogéneo los resultados cualitativos son los mismos a los de la sección anterior, i.e. la distribución  $\mathcal{P}(S)$  mantiene la misma forma que  $\mathcal{P}(\ell)$ .

**Cruce regulado por  $m$**  La distribución  $\mathcal{P}_m(S)$  refleja lo analizado previamente para  $\mathcal{P}_m(\ell)$ . Como se observa en la figura 2.14a, existe un punto de cruce entre las dos pendientes regulado por  $S_m \sim \ell_m^{d_x + \zeta} \sim m^{-2(1+1,25)}$ , de hecho si se grafica  $\mathcal{P}(S)$  en función de  $S/S_m$  las curvas para distintos valores de  $m$  colapsan.

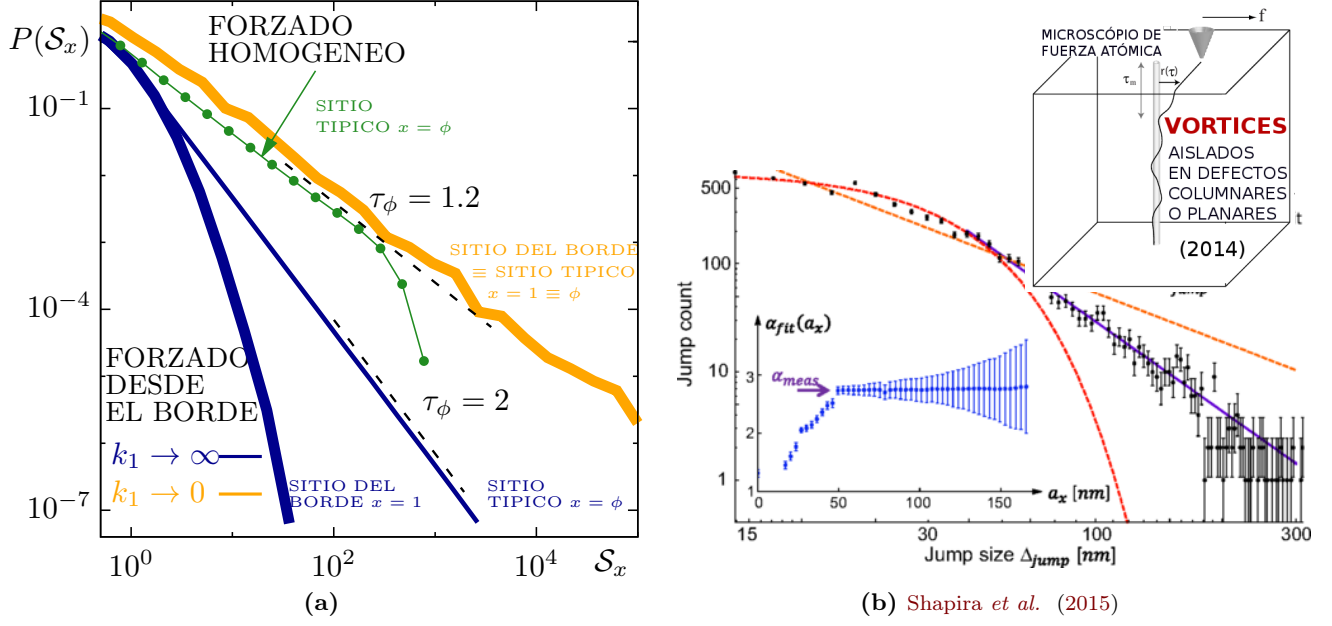


**Figura 2.13:** (a) Esquema mostrando los cambios de energía de una avalancha al cargar a la cuerda homogénea o localmente. En cada caso el exponente  $\gamma_\ell$  regula como escalea el cruce  $\ell_m$  con  $m^2 = k_{cg}/k_{int}$ . (b-c) Distribución de extensiones de las avalanchas  $\mathcal{P}(\ell)$  en escala logarítmica para una cuerda cargada homogéneamente (b) y localmente (c). Se marca la dependencia de la distribución con el parámetro  $M$ , los exponentes de decaimiento  $\tau_{\ell H}$ ,  $\tau_{\ell 0}$  y  $\tau_{\ell \infty}$  y el tamaño de la cuerda  $L$ .



**Figura 2.14:** Distribución de tamaños al forzar la cuerda localmente, distinguiendo si se consideran todas las avalanchas  $\mathcal{P}(S)$ , sólo las de  $\ell < L$ :  $\mathcal{P}_<(S)$  o únicamente las de  $\ell = L$ :  $\mathcal{P}_L(S)$ . (a)  $\mathcal{P}_<(S)$  para distintos valores del parámetro de control  $m$ . Inset: colapso de las curvas considerando el escalo  $S_m \sim m^{-4,5}$ . (b) Se presentan resultados de los comportamientos límites:  $m^2 \rightarrow 0$  y  $m^2 \rightarrow \infty$ , para distintos tamaños del sistema. Trazos continuos muestra  $\mathcal{P}(S)$ , trazos en línea  $\mathcal{P}_<(S)$  y trazos punteados  $\mathcal{P}_L(S)$ . Inset: Escalo del ‘cutoff’  $S_>$  con el tamaño del sistema. Los cuadrados (círculos) muestran los datos de las avalanchas con  $\ell < L$  ( $\ell = L$ ).

**Efectos de tamaño del sistema** A continuación analizamos la figura 2.14b donde se muestra el efecto de las avalanchas de tamaño del sistema  $\ell = L$  considerando los casos límites de una carga local rígida y blanda ( $m^2 \rightarrow \infty$  y  $m^2 \rightarrow 0$  respectivamente). En el límite de  $m^2 \rightarrow \infty$ , las avalanchas de  $\ell = L$  no muestran efectos apreciables en la distribución; tanto  $\mathcal{P}(S)$  como  $\mathcal{P}_<(S)$  están bien descritas por la ecuación 2.35, i.e. se observa una ley de potencias bien definida cuyo corte está regulado por la longitud de la cuerda. El ‘cutoff’ diverge como  $S_> \sim L^{1+\zeta}$ . De hecho, tanto al considerar  $\mathcal{P}_<(S)$  como  $\mathcal{P}_L(S)$ ,  $S_>$  escala con  $L$  de la misma manera. En el límite de  $m^2 \rightarrow 0$ , las avalanchas de tamaño del sistema se comportan considerablemente diferentes; sobre todo en aquellas situaciones en las que  $\ell_m > L$ . Esto se observa en las dos curvas presentadas en la figura 2.14b con  $L = 100$  y  $L = 630$ . Allí, las avalanchas de  $\ell = L$  le agregan un hombro a la ley de potencias originada en las avalanchas de  $\ell < L$ . Durante las avalanchas de tamaño del sistema la cuerda se mueve rígidamente una distancia determinada por  $S/L$  y su distribución presenta un ‘cutoff’ que diverge como  $S_> \sim L^\zeta$ , de manera que presentan una estadística equivalente a la de una partícula ( $d_x = 0$ ) en un potencial efectivo con escala característica  $L^\zeta$ . Por otro lado, las avalanchas con  $\ell < L$  presentan un ‘cutoff’ que diverge igual que la carga con  $m^2 \rightarrow \infty$ , comportándose como avalanchas definidas por un exponente de rugosidad  $\zeta$  igual que en el caso homogéneo, donde las avalanchas de tamaño  $L$  presentan un tamaño  $S = L^{1+\zeta} = L^{2,25}$ .



**Figura 2.15:** (a) Distribución de saltos locales de la cuerda elástica. Ver texto. (b) Distribución de saltos,  $\Delta_{\text{jump}}$ , de la punta de un SPM magnetizada de manera de que su deslizamiento se ve anclado por la presencia de un vórtice en una macia de un material superconductor. Presentan un ajuste exponencial que decae rápidamente y dos ajustes que decaen como leyes de potencia  $\Delta_{\text{jump}}^{-\alpha_{\text{meas}}}$  con exponentes obtenidos de la teoría de la dinámica crítica de sistemas EMD en equilibrio: 1.5 y 2.75.

### Distribución de saltos locales: $\mathcal{P}(S_x)$

Además de las distribuciones de avalanchas globales  $\mathcal{P}(\ell)$  y  $\mathcal{P}(S)$ , observamos la distribución de saltos locales. (Dobrinevski *et al.*, 2014) analizan una carga homogénea y fijan un punto  $x$  en un marco de referencia absoluto, por lo que  $x$  puede o no pertenecer a una avalancha. Por el contrario, en este trabajo solo consideramos puntos que siempre pertenecen a una avalancha. En particular analizamos dos casos, los puntos típicos ( $x = \phi$ ) o si la carga es local, los puntos donde se aplica la carga ( $x = 1$ ).

**Puntos típicos** Como puntos típicos de una avalancha tomamos aquellos cuyo deslizamiento es el máximo; equivalentemente podríamos haber considerado por ejemplo los puntos ubicados en  $x = \ell/2$ . En la figura 2.15a se observa nuevamente la equivalencia entre un forzado homogéneo con  $m^2 \rightarrow 0$  y un forzado local  $m^2 \rightarrow 0$  ya que ambos presentan un mismo exponente  $\tau_{\phi, \text{H}} = \tau_{\phi, 0} = 1.2$ . Esto muestra que en este límite de  $m^2$ , el efecto de localizar la carga es simplemente determinar cuál es el epicentro. En contraste, al considerar una carga local rígida, el exponente de decaimiento de un punto típico es mayor:  $\tau_{\phi, \infty} = 2$ .

**Puntos forzados localmente** En la situación de carga local, resulta interesante considerar como caso especial la distribución de los puntos donde se aplica la carga, en este caso el borde  $x = 1$ . En el límite de  $m^2 \rightarrow 0$ , el borde forzado es un punto típico ya que es el punto de máximo deslizamiento de la avalancha, presentando un exponente  $\tau_{1, 0} = 1.2$ . En el límite de  $m^2 \rightarrow \infty$ , el borde forzado no es un punto típico y presenta una distribución mucho más abrupta, de hecho no observamos una ley de potencias.

### Exponentes de decaimiento $\tau$

A excepción de la distribución de saltos del punto forzado en el régimen  $m^2 \rightarrow \infty$ , todas las distribuciones presentadas (Figs. 2.13, 2.14, 2.15a) muestran un rango de valores en el cual son una ley de potencias  $P_\tau(X) \sim X^{-\tau_x}$  caracterizadas por un exponente de decaimiento  $\tau_x$  (Ec. 2.35). En general, si la variable  $X$  se relaciona con  $\ell$  mediante una ley de potencias  $X \sim \ell^{\alpha_x}$  se pueden relacionar los exponentes al considerar la ley de transformación de variables estadísticas  $P(\ell) d\ell = P(X) dX$ :

$$(\tau_\ell - 1) = \alpha_x(\tau_x - 1) \quad (2.50)$$

Aquí se observa que es relevante cuanto se alejan los exponentes de decaimiento respecto de la unidad (Ramos, 2011). Utilizando esta ecuación nos interesa relacionar  $\tau_\ell$  con los exponentes de las distribuciones de las variables  $S$ ,  $S_\phi$  y  $S_1$ . A partir de las ecuaciones 2.37, 2.38, 2.44 podemos obtener los valores de  $\alpha_x$  en cada caso:

	$\tau_\ell$	$\tau_S$	$\tau_\phi$	$\tau_1$
$m^2 \rightarrow \infty$	$1 + \zeta$ 2,25	$2 - \frac{1}{1+\zeta}$ 1,55	2	$\frac{2\zeta-\gamma'}{\zeta-\gamma'}$ 4,125
$m^2 \rightarrow 0$	$\zeta$ 1,25	$2 - \frac{2}{1+\zeta}$ 1,11	$2 - \frac{1}{\zeta}$ 1,2	$2 - \frac{1}{\zeta}$ 1,2

**Tabla 2.1:** Para un carga local rígida y blanda se presentan los exponentes de decaimiento de distribuciones tipo ley de potencia  $X^{-\tau_x}$  obtenidos a partir de la ecuación 2.50 y suponiendo que  $\tau_{\ell\infty} = 1 + \zeta$  y  $\tau_{\ell 0} = \zeta$ . En cada caso, las fórmulas se acompañan con el valor numérico obtenido al considerar  $\zeta = 1,25$  correspondiente a la clase de universalidad QEW.

$$S \sim \ell^{1+\zeta}; \quad S_\phi \sim \ell^\zeta; \quad S_1 \sim \ell^\zeta s(1/\ell) \begin{cases} \sim \ell^{\zeta-\gamma'} & m^2 \rightarrow \infty \\ \sim \ell^\zeta & m^2 \rightarrow 0 \end{cases}$$

A partir de la medición de un exponente se pueden calcular los demás. Si consideramos que  $\tau_{\ell\infty} = 1 + \zeta$  y que  $\tau_{\ell 0} = \zeta$  se obtienen los exponentes presentados en la tabla 2.1. A excepción de  $\tau_{1,\infty}$ , los demás valores están en muy buen acuerdo con las simulaciones realizadas. A continuación comentamos distintos aspectos de los exponentes:

- $\tau_\ell$  El exponente de la distribución de extensiones presenta una fórmula muy sencilla en función del exponente de rugosidad. Además, los distintos límites de  $m^2$  son distinguibles ya que  $\tau_{\ell\infty} - \tau_{\ell 0} = 1$  es fácilmente apreciable.
- $\tau_S$  En el límite de  $m^2 \rightarrow \infty$ , la fórmula para  $\tau_S$  es deducida por Paczuski & Boettcher (1996). Simulaciones hechas por Alejandro Kolton muestran que esta fórmula es también válida para una cuerda elástica cargada local y rígidamente, pero analizando la dinámica de las avalanchas de la cuerda en equilibrio, donde  $\zeta = 2/3$ . En el límite de  $m^2 \rightarrow 0$ , la fórmula fue propuesta por Narayan & Fisher (1993) en la situación de forzado homogéneo.
- $\tau_\phi$  La distribución de saltos de un punto típico es bien diferente en los dos límites de  $m^2$ . Lo interesante es que si  $m^2 \rightarrow \infty$ ,  $\tau_{\phi,\infty}$  no depende del coeficiente de rugosidad.
- $\tau_{1,\infty}$  Si bien la distribución de saltos del punto forzado en el régimen  $m^2 \rightarrow \infty$  obtenida en las simulaciones no presenta una ley de potencias, el fuerte decaimiento observado va en la dirección de una ley de potencias con exponente muy grande como el calculado  $\tau_{1,\infty} \simeq 4,125$ . Consideramos que en sistemas de mayor tamaño a los que actualmente podemos simular, se podrá observar el exponente predicho.

El hecho de que los exponentes  $\tau_{\ell 0}$ ,  $\tau_{S0}$  y  $\tau_{\phi,0}$  sean los mismos que los observados al aplicar una carga homogénea es compatible con que la forma espacial de las avalanchas en una carga local blanda es equivalente a la forma observada en el caso homogéneo, de manera que en este límite, el único efecto de la carga local es condicionar el epicentro. Queda pendiente plantear una ecuación para el exponente de decaimiento en el límite de forzado rígido ( $\tau_{S\infty}$ ) considerando la situación general de un objeto de dimensión  $d_x$ , forzado en un subespacio de dimensión  $d_*$ .

### 2.2.3. Síntesis y conclusiones

En esta parte de la tesis estudiamos la dinámica de avalanchas de una cuerda elástica perteneciente a la clase de universalidad QEW (Figs. 2.7 y 2.9); i.e. un objeto unidimensional en un espacio de dos dimensiones ( $d = 1 + 1$ ) con una interacción elástica armónica (constante  $k_{\text{int}}$ ) de corto alcance (a primeros vecinos). Aplicamos una carga puntual con un resorte de constante  $k_{\text{cg}}$  cuyo extremo libre se mueve a velocidad constante, y comparamos los resultados con el caso más conocido de un forzado homogéneo. Este trabajo puede extenderse realizando modificaciones sobre el sistema de estudio, ya sea cambiando su dimensión o clase de universalidad. Por un lado, los resultados aquí presentados, y en particular las relaciones de escala, pueden ser generalizables a una dimensión espacial arbitraria  $d$  (con una apropiada definición del borde en el cual se aplica la carga). La generalización a un espacio de  $d = 2$  resulta particularmente interesante para el estudio de la dinámica ‘stick-slip’ en experimentos de rozamiento y su relación con la dinámica de fallas tectónicas forzadas desde un borde (Rubinstein *et al.*, 2011). Por otro lado, resulta interesante plantear el efecto de un forzado local en sistemas pertenecientes a otra clase de universalidad, e.g. en sistemas con interacciones elásticas de largo alcance, o anarmónicas.

Mostramos que en ambos protocolos de carga existe una longitud característica importante que llamamos  $\ell_m$  definida a partir del escaleo del promedio de las energías elásticas internas y externas con la extensión de las avalanchas. Esta longitud juega un rol diferente en cada caso. También se observa que el punto en donde comienza un avalancha (epicentro) resulta ser un punto importante en la dinámica.

Bajo una carga homogénea,  $\ell_m$  controla el tamaño máximo de las avalanchas, i.e. no pueden haber avalanchas que produzcan un aumento de energía elástica interna menor a lo que pierde la carga externa en dicha avalancha. Más específicamente, se cumple  $\ell_m \sim 1/m$  donde  $m^2 := k_{\text{cg}}/k_{\text{int}}$ , de manera que el punto crítico se alcanza únicamente en el límite  $m^2 \rightarrow 0$ . Si todos los puntos de la cuerda están forzados externamente, todos tienen la misma probabilidad de ser los primeros en desestabilizarse. Observamos que los epicentros son en promedio el punto



de máximo deslizamiento, ya que al arrancar la avalancha tiene igual probabilidad de avanzar hacia la izquierda o derecha de dicho punto.

Encontramos dos diferencias principales al aplicar un forzado local. Por un lado, pueden existir avalanchas con extensión mayor a  $\ell_m$ . De hecho, el tamaño máximo de las avalanchas está regulado por el tamaño del sistema. Esto nos permite concluir que la cuerda elástica se auto-organiza en un estado crítico fuera del equilibrio solamente bajo un forzado local. Esto es relevante por ejemplo si se consideran que las avalanchas pueden representar los terremotos producto del deslizamiento abrupto de las placas tectónicas ya que en dichos sistemas, el tamaño máximo de los terremotos está regulado por la extensión máxima de las placas (Scholz, 2002). Por otro lado, analizando la distribución de avalanchas globales y la de saltos locales, así como la forma espacial de las avalanchas logramos concluir que al aplicar un forzado local,  $\ell_m$  depende más fuertemente de  $m^2$  que en el caso homogéneo ( $\ell_m \sim 1/m^2$ ) y que  $\ell_m$  es una longitud que separa avalanchas con dos comportamientos diferentes, cada uno de los cuales se puede estudiar en los límites de forzado elástico blando ( $m^2 \rightarrow 0$ ) y rígido ( $m^2 \rightarrow \infty$ ).

La conclusión principal es que al aplicar un forzado local, las avalanchas pequeñas ( $\ell < \ell_m$ ) se comportan como en el caso homogéneo mientras que las avalanchas grandes ( $\ell > \ell_m$ ) presentan un nuevo comportamiento, aunque manteniendo el mismo valor del exponente de rugosidad  $\zeta = 1,25$  correspondiente a la clase de universalidad de QEW.

Los resultados aquí presentados corresponden a la dinámica de una cuerda forzada localmente en uno de sus extremos. Sin embargo, hemos verificado mediante el cómputo de algunas distribuciones estadísticas, que en el límite de  $m^2 \rightarrow 0$  y  $m^2 \rightarrow \infty$  las conclusiones no cambian si el punto de forzado es cualquier otro punto que no pertenezca a un borde. Bajo una carga local, el epicentro es siempre el punto de aplicación de la carga. Una conclusión de este trabajo es que en el límite de  $m^2 \rightarrow 0$ , el efecto de un forzado local en comparación con el caso homogéneo, es únicamente de elegir el epicentro. Esto también justifica la simetría observada en la forma espacial de las avalanchas forzadas homogéneamente.

Parte de la caracterización consistió en medir el promedio de la forma espacial de las avalanchas con extensión menor al tamaño del sistema. Al forzar localmente sobre un extremo de la cuerda se observa el cambio de un perfil semi-parabólico en las avalanchas chicas con un máximo deslizamiento en el punto de forzado a uno asimétrico en las avalanchas grandes donde el deslizamiento del punto de forzado se anula con una potencia menor a uno. Estos resultados, junto con la determinación de un perfil parabólico en el caso homogéneo, son realmente novedosos y muestran una herramienta más para caracterizar las avalanchas y poder comparar entre distintos sistemas.

Proponemos medir la forma espacial de las avalanchas que ocurren al forzar el movimiento de una pared de dominio en sistemas magnéticos. Esto es posible utilizando magneto-óptica, técnica recientemente aplicada en el grupo de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche. En esta presentación queda pendiente entender el origen de dichas formas y relacionar sus exponentes con  $\zeta$ , así como analizar la forma espacial de las avalanchas de tamaño del sistema.

Para caracterizar la dinámica también analizamos la distribución de tamaños de las avalanchas globalmente ( $\mathcal{P}(\ell)$  y  $\mathcal{P}(S)$ ) y la de saltos locales correspondiente a distintos puntos característicos de una avalancha ( $\mathcal{P}(S_x)$  para los puntos típicos  $x = \phi$  y puntos forzados  $x = 1$ ). En general, resulta conveniente distinguir entre las avalanchas de extensión  $\ell$  menor a la longitud de la cuerda  $L$  y aquellas con extensión máxima  $\ell = L$ .

Al considerar las avalanchas con  $\ell < L$  que ocurren en una cuerda forzada localmente, todas las distribuciones analizadas presentan una pendiente de decaimiento baja para avalanchas pequeñas que cambia hacia una pendiente mayor para las avalanchas más grandes (decaimiento más abrupto), con el punto de cruce regulado por la rigidez relativa entre la carga elástica externa y las interacciones elásticas internas (parámetro  $m^2 := k_{eg}/k_{int}$ ). A continuación mencionamos dos sistemas donde estos resultados pueden ser relevantes.

Existen fallas que producen terremotos con una distribución de tamaños con más de una pendiente característica. Más aún, al igual que en nuestro modelo, en dichas situaciones se observa que los terremotos más grandes presentan una mayor pendiente (Scholz, 2002). En este caso el modelo propone que esta observación está originada en un efecto de localización de la carga externa. Además, al comparar las pendientes o el punto de cruce entre distintas fallas, el modelo da una descripción cualitativa del efecto de la rigidez efectiva de las placas en dichas zonas. Otro ejemplo donde esta observación puede ser relevante es al analizar la dinámica de vórtices superconductores forzados por la punta de un SPM. Recientemente, Shapira *et al.* (2015) han realizado dichos experimentos donde tienen acceso a  $\mathcal{P}(S_1)$ . Analizan sus resultados en términos de exponentes críticos de objetos elásticos en equilibrio. Sin embargo, los resultados muestran efectos de histéresis importantes, característicos de sistemas fuera del equilibrio, por lo que el modelo utilizado en este trabajo puede ser aplicable.

El modelo muestra que en el límite de un forzado local blando ( $m^2 \rightarrow 0$ ), cuando  $\ell_m > L$  las avalanchas de tamaño del sistema tienen un efecto importante y pueden producir un ‘hombro’ (ensanchamiento) a eventos grandes al observar  $\mathcal{P}(S)$  o  $\mathcal{P}(S_x)$ . En los experimentos de vórtices recién mencionados, se puede distinguir las avalanchas de tamaño del sistema si se mide simultáneamente del lado opuesto de la muestra.

Finalmente, una conclusión de las simulaciones realizadas es que la carga externa determina si la respuesta es dúctil o frágil, ya sea controlando su distribución espacial, i.e. si se localiza siempre hay avalanchas del tamaño del sistema, o en el caso homogéneo, depende de la elasticidad del resorte de la carga respecto a la elasticidad interna.

## Capítulo 3

# Experimentos de la banda TR: anclaje y flujo ante un forzado lento en condiciones ambientales normales

En este capítulo presentamos experimentos en condiciones ambientales normales sobre dos sistemas en rozamiento muy diferentes, uno de tamaño milimétrico,  $L \sim 100\text{mm}$ , y otro nanométrico,  $L \sim 10\text{nm}$ ; representativos de juntas de rocas frágiles y de asperezas oxidadas, respectivamente. Si bien las diferencias entre estos sistemas son grandes, en esta tesis proponemos analizar todos los sistemas en rozamiento bajo un mismo marco, uniformizando el lenguaje utilizado en distintas disciplinas y enfatizando los aspectos genéricos que presentan. Por ejemplo, observamos que en ambos sistemas la respuesta mecánica presenta efectos temporales y efectos cinéticos logarítmicos, i.e. la escala de tiempo de la medición,  $\mathcal{T}_{\text{obs}}$ , o la escala del deslizamiento o de la velocidad impuesta por el protocolo de carga,  $\ell_{\text{cg}}$  y  $v_{\text{cg}}$  respectivamente, deben cambiarse en más de un orden de magnitud para observar cambios lineales en el rozamiento. Como enfatizamos reiteradas veces, a lo largo de la tesis consideramos que estos efectos están originados en procesos microscópicos subyacentes, i.e. procesos que operan en una escala de longitud menor a la del tamaño del sistema. Por ejemplo, el hecho de que las rocas estudiadas sean frágiles implica que, aunque leve, va a existir desgaste y cataclisis durante el deslizamiento, o el hecho de que las asperezas estén oxidadas implica que, aunque en cantidades moleculares, van a existir puentes de agua entre las asperezas y los sustratos durante el deslizamiento. Clasificamos a dichos procesos entre aquellos que aumentan el rozamiento y dificultan el deslizamiento (procesos de anclaje) y aquellos que disminuyen el rozamiento y favorecen el deslizamiento (procesos de flujo).

Además, nos basamos en el modelo de anclajes complementarios presentado en la sección 2.1.1 para la representación de dichos procesos de anclaje y flujo y entender la dinámica resultante. Este modelo describe la relación entre la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{\text{pin}}$  (proporcional al rozamiento), el tiempo de contacto,  $t$ , y la velocidad de deslizamiento relativo entre las superficies confinantes,  $v := du/dt$ . Reescribimos la ecuación 2.20:

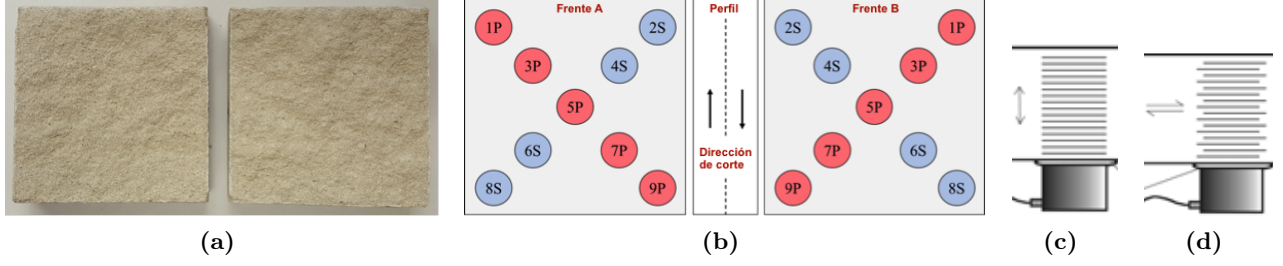
$$d\theta_{\text{pin}} = \nu_{\uparrow} (\theta_{\text{>}} - \theta_{\text{pin}}) dt - \nu_{\downarrow} \theta_{\text{pin}} dt + \lambda_{\uparrow} (\theta_{\text{>}} - \theta_{\text{pin}}) du - \lambda_{\downarrow} \theta_{\text{pin}} du; \quad \frac{\theta_{\text{ss}}(v)}{\theta_{\text{>}}} = \frac{\nu_{\uparrow} + \lambda_{\uparrow} v}{\nu_{\downarrow} + \lambda_{\downarrow} v} \quad (3.1)$$

donde las frecuencias temporales las denotamos  $\nu$  y las espaciales  $\lambda$  y los subíndices  $[\uparrow]$  y  $[\downarrow]$  indican los términos de anclaje o fortalecimiento y de flujo o debilitamiento respectivamente. La máxima densidad de estructuras de anclaje la denotamos  $\theta_{\text{>}}$ .

### 3.1. Juntas milimétricas de arenisca

Al hablar del contacto entre sólidos nos referimos a la situación de dos cuerpos sólidos que se encuentran lo suficientemente cerca como para sentir una fuerza repulsiva apreciable que impide que se acerquen más. Una definición más precisa y abarcativa establece que un cuerpo sólido está en contacto con otro cuerpo sólido si existe alguna dirección en el espacio en la cual, al aplicar una fuerza externa sobre uno de los cuerpos en dicha dirección, existe una fuerza de reacción apreciable que se opone al movimiento propuesto.<sup>1</sup> Éstas son definiciones desde un punto de vista mecánico del contacto, ya que se refieren a las fuerzas de acción y reacción involucradas. Alternativamente, se

<sup>1</sup>Esta fuerza de reacción es siempre de origen electromagnético. Imaginemos que tenemos dos imanes y queremos acercar sus polos iguales. Según las definiciones previas, imanes suficientemente fuertes estarán en ‘contacto’ por más que estén separados una distancia macroscópica apreciable por nuestro ojo. Sin embargo, la mayoría de los materiales presentan magnetización y carga eléctrica neta nula o lo suficientemente pequeña como para que esta repulsión suceda a escalas microscópicas, resultando en una definición compatible con nuestra idea intuitiva de contacto.



**Figura 3.1:** (a) Imagen de las dos superficies confinantes de arenisca ( $101,6 \times 101,6 \text{ mm}^2$ ). Al juntarlas forman la junta milimétrica utilizada en las experiencias de la sección 3.1. (b) Esquema de la ubicación de los transductores de ultrasonido ubicados detrás de cada superficie confinante. Están enumerados del 1 al 9 y las letras P o S indican si son transductores de compresión o de corte respectivamente. (c,d) Esquema de la propagación de las ondas (c) de compresión P- y (d) de corte S-.

puede decir que dos cuerpos sólidos están en contacto si existe algún proceso de transmisión de ondas entre ellos. Por ejemplo si conducen electricidad (Bowden & Tabor, 1939, 1954), luz (Dieterich & Kilgore, 1994; Rubinstein *et al.*, 2004), sonido o calor (Persson, 2000, p. 52).

La idea es que en el contacto entre sólidos homogéneos con superficies inhomogéneas, la transmisión de ondas de un sólido al otro es máxima a través de las zonas de contacto. Encontramos crucial definir una zona de transición entre ambos sólidos (genéricamente llamada interfaz, junta o falla) donde las propiedades de transmisión (e.g. amplitud o velocidad de las ondas) son diferentes a las propiedades de las ondas en los sólidos en cuestión. Como nos interesa estudiar el contacto mecánico entre dichos sólidos (i.e. las fuerzas de reacción que ocurren en la interfaz) y principalmente su deslizamiento relativo ante tensiones de corte, consideramos siempre situaciones en las que la interfaz es más débil que los sólidos que la forman, i.e. cualquier deslizamiento ocurre en la interfaz y no en el volumen de uno de los sólidos. A estos sistemas los llamamos sistemas en rozamiento y a la interfaz banda tribo-reológica (TR), la cual hace referencia al volumen que separa los dos sólidos donde tienen lugar el rozamiento, adhesión, desgaste y lubricación. Su espesor suele considerarse despreciable frente a las demás dimensiones de los sólidos en contacto.

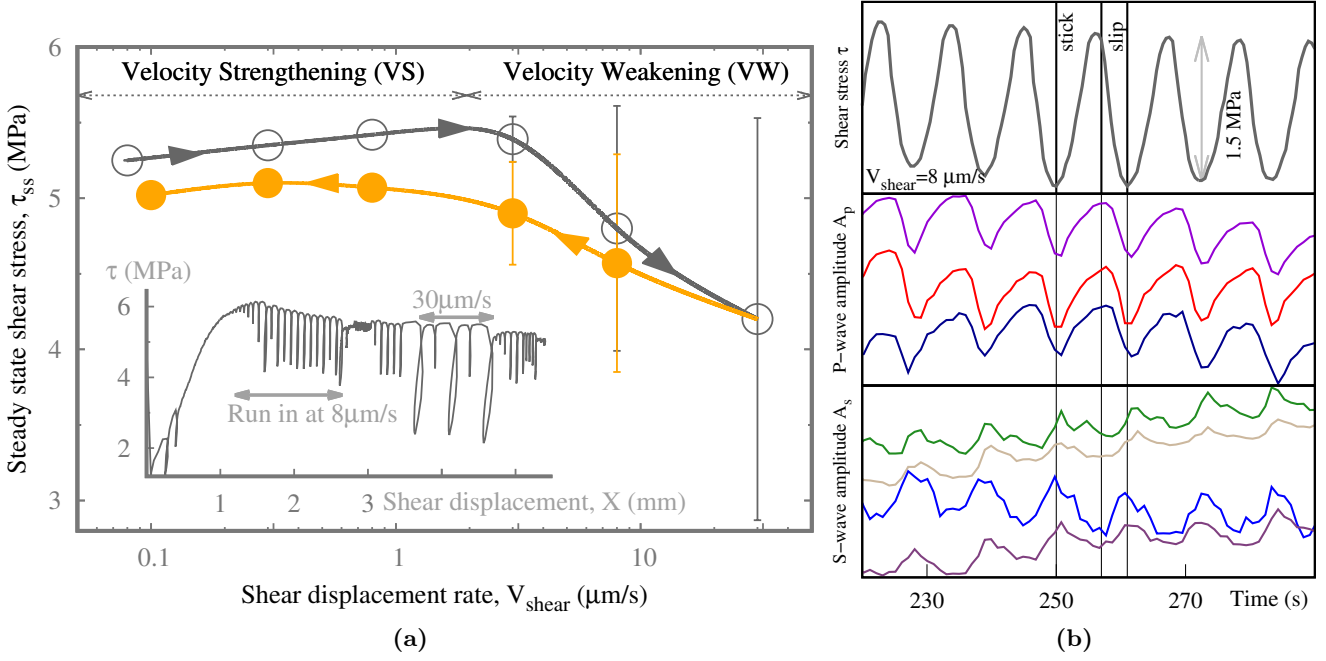
En esta sección presentamos experimentos novedosos para estudiar la respuesta mecánica de una junta de arenisca esquistosa (Fig. 3.1a). La junta fue extraída en Gosford, Australia y desarrollada por Hossein Masoumi de la universidad de Monash, Australia. Realizamos las mediciones con Amin Gheibi en Colorado School of Mines, USA bajo la dirección de Ahmadrza Hedayat quien desarrolló un aparato de corte directo combinado con nueve transductores ultrasónicos ubicados de forma tal de poder medir las ondas de compresión P- y de corte S- transmitidas perpendicularmente a la junta (Fig. 3.1b). Los detalles del equipo experimental y de las propiedades de la junta pueden verse en Aragón *et al.* (2018) y en las referencias allí citadas.

Dividimos los resultados presentados en tres series de medición consecutivas:  $\{S_a; S_b; S_c\}$ . En todos los casos se fijó una tensión de compresión,  $\sigma_{cg}$ , de  $5 \text{ MPa}$  y se utilizó un protocolo de carga de tasa constante (Ec. 2.3) donde se controla la velocidad de carga tangencial,  $v_{cg}$ . La serie  $S_a$  consistió en aplicar una carga de corte transitoria, partiendo de un valor de solapamiento máximo entre las superficies confinantes,  $u_{cg} = 0$ , y fijando  $v_{cg}$  en  $8 \mu\text{m/s}$ . Inicialmente la carga de corte,  $\tau$ , fue aumentando hasta alcanzar el umbral de fricción estática alrededor de  $u_{cg} = 1 \text{ mm}$ . En esta parte existe una componente de deformación elástica de la carga externa que ejerce una fuerza sobre la banda TR. Esto se modela con un resorte de constante elástica  $k_{cg}$ . Una vez que  $u_{cg} \approx 2,8 \text{ mm}$  la última etapa de este transitorio consistió en cargar la junta durante unos  $100 \text{ s}$  a  $v_{cg} = 0,8 \mu\text{m/s}$ . Las series  $S_b$  y  $S_c$  consistieron en aplicar cambios graduales aumentando y disminuyendo  $v_{cg}$  respectivamente de acuerdo a las siguientes secuencias:  $\{0,01; 0,08; 0,3; 0,8; 3; 8; 30\} \mu\text{m/s}$  y  $\{30; 8; 3; 0,8; 0,3; 0,1\} \mu\text{m/s}$ .

A continuación, separamos la presentación y discusión de los resultados en dos secciones. En la sección 3.1.1 nos referimos a la respuesta cinética tradicional donde se analizan las curvas  $\tau$  vs.  $v_{cg}$ . Al aumentar la velocidad observamos una transición de una respuesta dúctil a una respuesta frágil que asociamos a la activación de un proceso de flujo al aumentar la velocidad, i.e. esta transición surge como una inestabilidad cinética. En la sección 3.1.2 nos referimos principalmente a las correlaciones observadas entre las mediciones mecánicas y geofísicas. Esto facilita la interpretación de los proceso de anclaje y flujo subyacentes.

### 3.1.1. Respuesta dúctil vs. frágil: inestabilidad cinética

En la figura 3.2a presentamos el valor medio temporal (promediado en una escala de observación  $\mathcal{T}_{obs} \sim 1 \text{ s}$ ) y espacial de la fuerza de rozamiento normalizada por el área de origen geométrico,  $\tau_{ss} := F_{ss}/\mathcal{A}_{cg}$ , en función de la velocidad de carga,  $v_{cg}$ , correspondientes a las series  $S_b$  y  $S_c$ . A baja velocidad,  $v_{cg} \lesssim 2 \mu\text{m/s}$ , observamos una respuesta dúctil de la banda TR, donde la carga aplicada  $F_{cg}$  es igual al rozamiento y la velocidad de deslizamiento es igual a  $v_{cg}$ . En contraste, a alta velocidad  $v_{cg} \gtrsim 2 \mu\text{m/s}$  se observa una respuesta frágil o inestable, donde la velocidad de deslizamiento de la banda TR presenta grandes variaciones, alternando entre una fase de quietud y una



**Figura 3.2:** (a) Tensión de corte en estado estacionario,  $\tau_{ss}$ , en función de la velocidad de la carga externa,  $v_{cg}$ . Círculos vacíos (lentos) muestran el valor de  $\tau_{ss}$  al aumentar (disminuir)  $v_{cg}$ . Las líneas con flechas muestran la secuencia en la que se aplican los cambios de velocidad. Las barras de error corresponden al valor promedio de la caída de tensión durante los ciclos de ‘stick-slip’ (Fig. 3.2b). El inset muestra  $\tau_{ss}$  en función de la posición del punto de carga. (b) Ciclos de ‘stick-slip’ observados en la tensión de corte  $\tau$  y en la amplitud transmitida de las ondas de ultrasonido de compresión,  $A_p$ , y de corte,  $A_s$ .

de mayor velocidad, de forma tal que su promedio iguale a  $v_{cg}$  (Fig. 3.2b).

Entendemos esta inestabilidad a partir del modelo de anclajes complementarios (Ec. 3.1) el cual en ausencia de un proceso de anclaje temporal (envejecimiento), i.e.  $\nu_{\uparrow} \rightarrow 0$ , presenta la siguiente respuesta cinética:

$$\text{Si } \nu_{\uparrow} \rightarrow 0 \Rightarrow \quad \theta_{ss}(v) = \frac{\theta_{\downarrow} \tilde{\lambda}}{1 + v_{+}/v}; \quad v(\theta_{ss}) = \frac{v_{+}}{\theta_{\downarrow} \tilde{\lambda} / \theta_{ss} - 1}; \quad (3.2)$$

donde  $v_{+} := (\nu_{\uparrow} + \nu_{\downarrow})/(\lambda_{\downarrow} + \lambda_{\uparrow})$  representa una escala de velocidad determinada por los procesos de anclaje y flujo, y  $\tilde{\lambda} = \lambda_{\uparrow}/(\lambda_{\uparrow} + \lambda_{\downarrow})$  indica la importancia del proceso de anclaje por deslizamiento al compararlo con la escala que caracteriza al proceso de flujo por deslizamiento. Si partimos de la condición inicial de la serie  $S_b$ ,  $v$  aumenta a medida que aumenta la velocidad impuesta por la carga externa,  $v_{cg}$ . En el modelo, a medida que  $v_{cg}$  se aleja de  $v_{+}$  y se acerca al umbral de velocidad,  $v_{\downarrow} \approx 10v_{+}$ , la diferencia entre el valor de equilibrio  $\theta_{ss}(v)$  y el valor máximo de estructuras de anclaje,  $\theta_{\downarrow} \tilde{\lambda}$ , disminuye. Cuando esta diferencia es menor que las fluctuaciones promedio en la carga aplicada, la banda TR se vuelve inestable mostrando una respuesta frágil; i.e. un pequeño aumento en la carga aplicada genera un aumento grande en la velocidad relativa entre las superficies confinantes,  $v$ , por lo que el sistema se vuelve sensible a fluctuaciones de menor tamaño que a su vez aumentan  $v$ . Cuando la velocidad aumenta lo suficiente resulta que  $v > v_{cg}$  disminuyendo la fuerza elástica ejercida por la carga externa, con constante  $k_{cg}$ . Sin embargo, debido a la inercia efectiva (e.g. originada en los bloques de arenisca o en el sistema de medición) la respuesta no es instantánea y existe un tiempo de frenado en el cual la banda TR fluye a una velocidad mayor que  $v_{cg}$ , correspondiente a la fase de flujo rápido de la ecuación 1.3.

Dos fuertes indicadores de que este análisis se aplica a los resultados presentados son que durante la respuesta umbral frágil (RUF): (i) la carga umbral,  $F_{cg}^{th}$ , es independiente de  $v_{cg}$  y coincide con el máximo de rozamiento cinético durante la fase de flujo lento,  $F_{ss}^{th}(v_{cg})$ . (ii) la distancia deslizada durante la fase de flujo rápido es del orden de la distancia desplazada por la carga externa en una fluctuación durante la fase de flujo lento.

Observamos que la tensión de corte estacionaria,  $\tau_{ss}$  presenta un efecto histérico al aplicar un ciclo de aumento (serie  $S_b$ ) y decremento (serie  $S_c$ ) de la velocidad de carga,  $v_{cg}$ . Esto también se suele llamar efecto de memoria, el cual implica que  $\tau_{ss}$  no es solo una función de la velocidad instantánea sino también de su historia. Las ecuaciones constitutivas E&V presentadas en la sección 2.1.1 modelan este efecto al considerar variables que reflejen el estado interno de la banda TR. La idea es que el estado interno evoluciona temporalmente durante el deslizamiento en una escala de tiempo  $\mathcal{T}_{\theta}$ , más lenta que la del tiempo de observación,  $\mathcal{T}_{obs}$  y a lo largo de una escala de longitud  $\ell_{\theta}$  menor que la distancia recorrida. En esta tesis postulamos que la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{pin}$  es una buena medida del estado interno y se aplica a un gran número de sistemas en rozamiento aunque presenten diferentes



procesos de anclaje y flujo.

Un mecanismo presente en nuestros experimentos es la formación de granos de roca dentro de la banda TR. Inicialmente, debido al método de preparación de la junta, el solape entre las superficies confinantes es máximo. Sin embargo, al final del deslizamiento se observa la formación de granos de roca ('post-mortem'). La mayoría del grano de roca se forma a la velocidad más alta,  $v_{cg} = 30 \mu\text{m/s}$ , donde se produce el mayor deslizamiento  $\Delta u_{cg} = v_{cg} \times 35\text{s} \approx 1\text{mm}$ . Una posible explicación del efecto histerético es que el grano de roca producido aumenta la separación media de la banda TR, disminuyendo la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{pin}$  y la resistencia media al deslizamiento,  $\tau$ . Por lo tanto, la formación de granos de roca es un proceso de flujo y no de anclaje. Más aún, consideramos que es un proceso de flujo por deslizamiento -i.e. no ocurre si  $v_{cg} = 0$ - por lo que lo asociamos a  $\lambda_{\downarrow}$ . Según el modelo de anclajes complementarios, el término  $-\lambda_{\downarrow}\theta_{pin}$  es el relevante a alta velocidad cerca del valor asintótico  $\theta_{ss}(v \gg v_+) \approx \theta_+$ . El término de anclaje por deslizamiento,  $\lambda_{\uparrow}$  se anula por ser proporcional a  $\theta_+ - \theta_{pin}$ . Esperamos que el término de flujo temporal,  $\nu_{\downarrow}$ , no contribuya a alta velocidad dado que necesita largos períodos de tiempo para manifestarse.

A baja velocidad el efecto histerético es opuesto y menos pronunciado que el observado a alta velocidad, i.e. existe un leve fortalecimiento temporal. Esto se observa en el panel superior de la figura 3.3a el cual muestra la evolución temporal de  $\tau$  sujeto a cambios en  $v_{cg}$  en el régimen donde existe una respuesta dúctil. Cuando se impone la misma velocidad de carga  $v_{cg} = 0,8 \mu\text{m/s}$ ,  $\tau_{ss}$  -medido como el promedio temporal de  $\tau$  al final de cada intervalo de tiempo indicados con líneas grises verticales- aumenta levemente con el tiempo o distancia desplazada. Por lo tanto, interpretamos que en este régimen el proceso dominante sea de anclaje y no de flujo. Microscópicamente, este fortalecimiento puede deberse a la formación de puentes de agua alrededor de nuevas partículas de grano de roca así como un aumento en  $\theta_{pin}$  debido a una compactación de la banda TR. Si suponemos que estos procesos de anclaje son los mismos responsables de la respuesta cinética entonces el proceso más importante debe ser un proceso de anclaje por deslizamiento asociado a  $\lambda_{\uparrow}$  y no un proceso de anclaje temporal asociado a  $\nu_{\uparrow}$ .

### 3.1.2. Procesos de anclaje y flujo: medición por ondas de ultrasonido

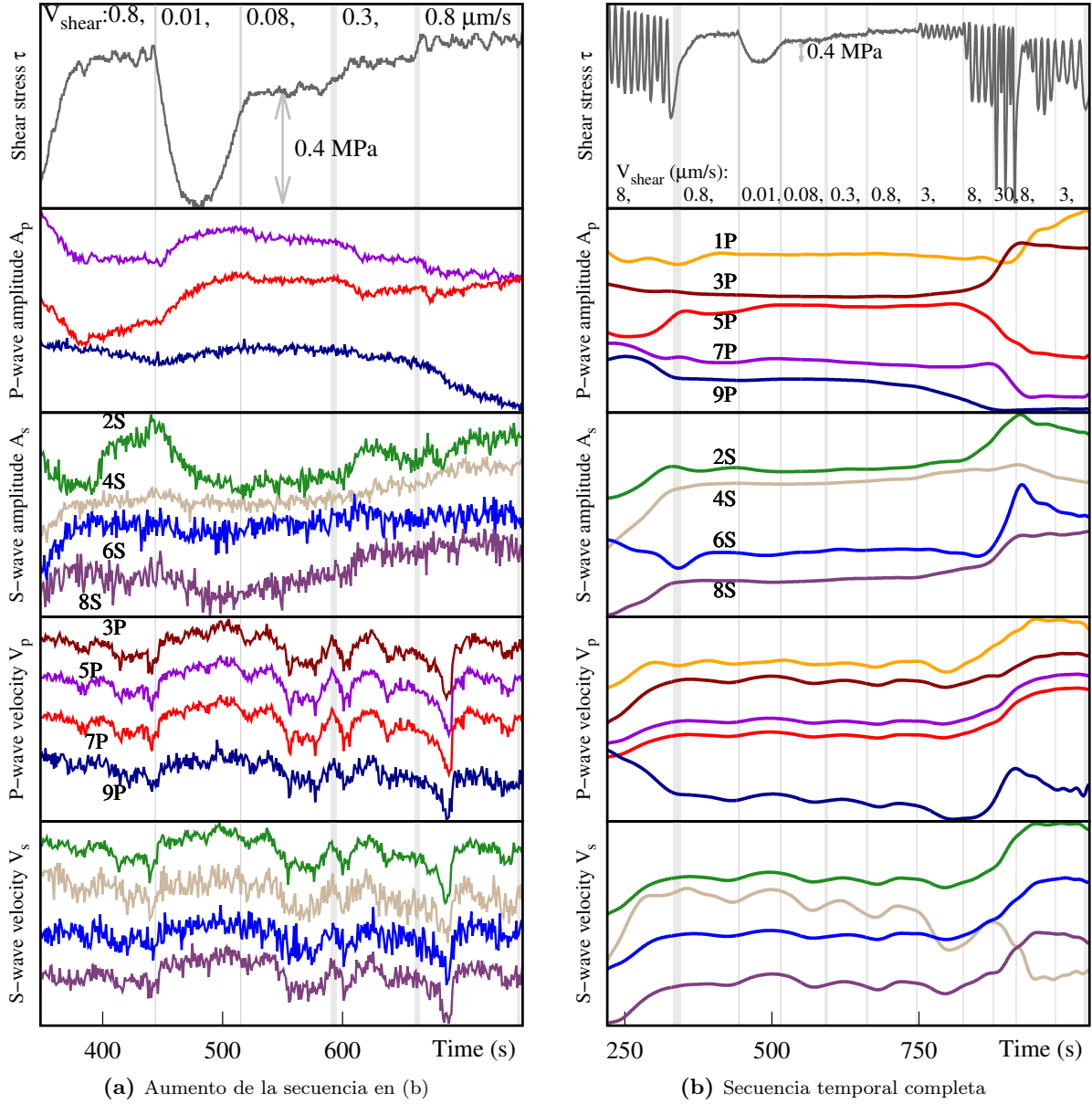
La identificación y caracterización de los procesos de anclaje y flujo que ocurren en la banda TR cargada lentamente, son algunas de las metas fundamentales de la tribología. Sin embargo, debido a la naturaleza de los sistemas en rozamiento, las mediciones directas de lo que ocurre dentro de la banda TR son muy difíciles. Dependiendo del material que compone al sistema se han desarrollado técnicas no destructivas mediante la transmisión de ondas a través de la banda TR. En el caso de materiales transparentes se han transmitido ondas de luz (Rubinstein *et al.*, 2004; Svetlizky & Fineberg, 2014) y en el caso de metales (Bowden & Tabor, 1954) y rocas (Yamashita *et al.*, 2014) se ha transmitido corrientes eléctricas. En el caso de superficies de materiales similares, homogéneos y de baja atenuación se han transmitido ondas ultrasónicas (Kendall & Tabor, 1971; Nagata *et al.*, 2008, 2012; Hedayat, 2013; Gheibi & Hedayat, 2018).

Los estudios de ultrasonido han focalizado sus discusiones en la rigidez de la banda TR, relacionada con la inversa del coeficiente de reflexión. El caso más común es considerar que la onda incidente es perpendicular al plano de contacto y que la longitud de la onda es mayor que la separación media de la banda TR (Dwyer-Joyce, 2005; Nagy, 1992). Las ondas de ultrasonido se transmiten por las estructuras de anclaje, caracterizadas por su densidad,  $\theta_{pin}$  y se reflejan en los espacios vacíos, caracterizados por la porosidad,  $\theta_+ - \theta_{pin}$ . De esta manera, el estudio de las ondas brinda una forma de medir directamente el estado interno de la banda TR asociado a la región espacial donde se realice la medición. Por lo tanto, a partir de la intensidad de la onda transmitida se puede medir la evolución de  $\theta_{pin}$  y de la rigidez de las estructuras de anclaje.

Al aplicar cargas de corte a juntas de roca de yeso (Hedayat *et al.*, 2012; Hedayat, 2013) y roca caliza de indiana (Hedayat *et al.*, 2014; Hedayat & Hinton, 2017; Hedayat *et al.*, 2018), se ha mostrado que la amplitud máxima de las ondas de ultrasonido se adelanta a la respuesta umbral frágil que presenta la respuesta mecánica. Además, al estudiar las variaciones de la amplitud de la onda de ultrasonido transmitida y reflejada Hedayat *et al.* (2018) han identificado una fase inter-sísmica y otra pre-sísmica que ocurren tanto cuando hay una respuesta dúctil como cuando hay ciclos RUF. La fase inter-sísmica se asocia a pequeños deslizamientos locales junto con un aumento de la densidad de estructuras de anclaje reflejados en un aumento de la transmisión de la onda. La fase pre-sísmica se asocia a la aparición de señales precursoras en diferentes regiones de la junta.

Hoy en día, ya es común cuantificar las propiedades elásticas por métodos ultrasónicos durante el deslizamiento de juntas de roca o en sistemas granulares porosos (Nagata *et al.*, 2012; Scuderi *et al.*, 2016; Gheibi & Hedayat, 2018). Sin embargo, la mayoría de las investigaciones utilizan un único par de transductores con el cual solo se puede medir una pequeña región del sistema de manera que no se exploran las posibles variaciones espaciales a lo largo de la banda TR. Por lo tanto, se dificulta asociar los cambios microscópicos (locales) de los atributos de la onda con la respuesta mecánica macroscópica (global) como es la tensión de corte, la velocidad de deslizamiento o distancia recorrida. En este trabajo utilizamos cinco transductores de compresión y cuatro de corte para monitorear la evolución local de la densidad de estructuras de anclaje y sus variaciones espaciales.





**Figura 3.3:** Respuesta temporal de la tensión de corte, amplitud y velocidad de las ondas de compresión P- y corte S- a la secuencia de cambios en la velocidad de carga,  $v_{cg}$ , indicadas en el panel superior y delimitados por las líneas grises verticales. (a) Corresponde al intervalo [350 : 750]s de la secuencia en (b). En (b) las señales de ultrasonido se suavizan utilizando un ajuste Bézier. Cada color indica un transductor diferente.

### Procesos de anclaje y flujo a baja velocidad

Aquí discutimos las mediciones de ultrasonido obtenidas en el límite de baja velocidad. Este régimen se caracteriza por una respuesta dúctil con un fortalecimiento cinético. Primero proponemos que esta respuesta cinética surge a partir de la competencia de diferentes procesos de anclaje y flujo detectados simultáneamente y localmente por la amplitud de las ondas transmitidas de corte S- y de compresión P- ( $A_s$  y  $A_p$  respectivamente). Luego relacionamos la velocidad de las ondas transmitidas S- y P- ( $V_s$  y  $V_p$  respectivamente) a cambios globales en la separación media de la banda TR.

**Amplitud de las ondas transmitidas** Esperamos que en la región medida por el transductor, la amplitud de las ondas transmitidas sea proporcional a la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{pin}$ . Observamos que las amplitudes  $A_p$  y  $A_s$  presentan diferente dependencia con la velocidad de carga,  $v_{cg}$  (Fig. 3.3a), por lo que concluimos que existen dos tipos de estructuras de anclaje -con densidades  $\theta_{pin}^p$  y  $\theta_{pin}^s$ - y que posiblemente sean sensibles a diferentes procesos microscópicos. Proponemos que  $A_p$  detecta estructuras verticales y  $A_s$  detecta estructuras horizontales (Figs. 3.1c y 3.1d). Como  $A_p$  disminuye con  $v_{cg}$ , entendemos que  $\theta_{pin}^p$  también, reflejando la existencia de procesos que producen debilitamiento cinético ya sea un proceso de anclaje temporal (envejecimiento, caracterizado por  $\nu_{\uparrow}$ ) o un proceso de flujo por deslizamiento (caracterizado por  $\lambda_{\downarrow}$ ); e.g. la compactación de la banda TR debido al reacomodamiento

o cataclisis de los granos de roca. Sin embargo, la respuesta cinética global del sistema en este régimen es un fortalecimiento cinético. Esto se entiende considerando que la resistencia al deslizamiento no está dada por un único proceso, sino que hay una competencia entre varios procesos tal como propone el modelo de anclajes complementarios. En este marco, el fortalecimiento cinético observado en  $\tau_{ss}(v_{cg})$  surge de procesos de anclaje por deslizamiento (caracterizado por  $\lambda_{\uparrow}$ ) de mayor intensidad que los procesos detectados por  $A_P$  originados en los términos de  $\nu_{\uparrow}$  o  $\lambda_{\downarrow}$ . Esto es consistente con la tendencia presentada por  $A_S$  que aumenta con  $v_{cg}$ ; i.e.  $A_S$  refleja la existencia de un proceso de anclaje por deslizamiento o un proceso de flujo temporal que producen fortalecimiento cinético, e.g. el intercambio posicional de granos de roca inducido por fuerzas estocásticas. Como se observa en la figura 3.3a, las tendencias recién mencionadas, i.e.  $A_P$  ( $A_S$ ) disminuye (aumenta) con  $v_{cg}$ , se mantienen independientemente del sentido en que se cambia  $v_{cg}$ . El hecho de que los cambios en las amplitudes sean de diferente magnitud para distintos transductores indica que los transductores detectan localmente una cantidad de estructuras de anclaje diferente e igual a la suma de los dos tipos de estructuras.:  $\theta_{pin} = \theta_{pin}^P + \theta_{pin}^S$ .

**Velocidad de las ondas transmitidas** Observamos que todos los transductores presentan cambios simultáneos y equivalentes en  $V_P$  y  $V_S$ . Esto indica que a baja velocidad existe un proceso que ocurre simultáneamente en toda la banda TR; e.g. cambios en la separación media. Además, los cambios en  $V_P$  y  $V_S$  muestran ser suaves o abruptos, positivos y negativos, consistente con el desgaste de las superficies confinantes, e.g. generando granos de roca de un dado tamaño que aumenta la separación media y luego su cataclisis o compactación la disminuye. Esto puede producir cambios en la rigidez de la banda TR (Scuderi *et al.*, 2016). Finalmente notamos que los cambios en  $V_P$  y  $V_S$  no están correlacionados con cambios en el rozamiento por lo que indica que el proceso de desgaste que ocurre en este régimen no depende de la velocidad de deslizamiento.

### Procesos de anclaje y flujo a alta velocidad

En la figura 3.3b presentamos la secuencia temporal de la tensión de corte,  $\tau$ , y los datos suavizados con ajustes Bézier correspondientes a las amplitudes y velocidades ( $\langle A \rangle$  y  $\langle V \rangle$  respectivamente) para distintos saltos en velocidad. Los cambios más grandes en  $\langle A \rangle$  y  $\langle V \rangle$  se observan a alta velocidad durante los ciclos RUF (régimen de debilitamiento cinético de la figura 3.2a). Como se discutió previamente en el contexto de los efectos de memoria de la respuesta mecánica, la formación de granos por desgaste es más intensa a alta velocidad. Si esperamos que estos granos de roca afecten a la estructura interna de la banda TR entonces los máximos cambios en  $\langle A \rangle$  y  $\langle V \rangle$  deben ocurrir cuando se forme la mayor cantidad de granos de roca.

Una elevada fracción de los transductores (7/9) muestran que  $\langle V \rangle$  aumenta significativamente a alta velocidad. Scuderi *et al.* (2016) muestra que, durante ciclos RUF, la velocidad de la onda transmitida de compresión disminuye con la compactación de un sistema granular. Esto es consistente con el aumento de  $\langle V \rangle$  a alta velocidad indicando que en dicho régimen de velocidad, la separación media aumenta con la formación de granos por desgaste. Como se muestra en la figura 3.2a,  $\tau$  disminuye luego de imponer la velocidad más alta de  $30 \mu\text{m/s}$  durante  $35\text{s}$ . Por más que se espera que la cantidad de estructuras de anclaje disminuya cuando  $\tau$  disminuye, pueden existir variaciones locales con tendencias opuestas. De hecho, observamos que  $\langle A \rangle$  -correlacionada con la cantidad de estructura de anclaje en la región medida por el transductor- aumenta y disminuye en distintos transductores.

Dado que los granos de roca formados por desgaste en una región afectan el valor global de la distancia entre las superficies confinantes, la elevada fracción de transductores que muestran una tendencia de  $\langle V \rangle$  correlacionada apoya la hipótesis de que  $V_S$  y  $V_P$  son sensibles a la separación media de la banda TR; e.g. esto se observa con valores instantáneos de la velocidad de la onda transmitida en el régimen de fortalecimiento cinético presentado en la figura 3.3a.

### Procesos de anclaje y flujo durante ciclos RUF

En la figura 3.2b se observa una secuencia temporal de la tensión de corte,  $\tau$ , y amplitud de las ondas transmitidas de compresión P-,  $A_P$ , y de corte S-,  $A_S$ , durante siete ciclos RUF. Observamos tres tipos de ondas periódicas que caracterizan la dinámica: (i)  $\tau$  muestra oscilaciones con una frecuencia característica; (ii)  $A_P$  muestra caídas abruptas luego de un aumento suave; (iii)  $A_S$  muestra una secuencia diente de sierra.

La descripción básica de una respuesta umbral frágil la da el modelo PT sin efectos térmicos el cual considera a un oscilador puntual en un potencial periódico sujeto a un protocolo de carga con un resorte de constante  $k_{ef}$  cuyo extremo libre se desliza a una velocidad  $v_{cg}$  (Sec. 1.1). Cada ciclo RUF se caracteriza por una fase lenta o de quietud, i.e.  $v \rightarrow 0$  y por otra fase rápida o de deslizamiento donde la velocidad relativa entre las superficies confinantes,  $v$ , debe sobrepasar al valor impuesto por la carga,  $v_{cg}$ , de manera que el promedio temporal de  $v$  en un ciclo completo sea igual a  $v_{cg}$ . Durante la fase de quietud la posición del oscilador,  $u$ , permanece constante y la posición de la carga externa,  $u_{cg}$ , aumenta de manera que el resorte se estira. Durante la fase de deslizamiento el resorte reduce su extensión y la carga aplicada sobre el oscilador. En el experimento, las oscilaciones de  $\tau$ , en lugar de caídas abruptas, están originadas en efectos de inercia del sistema de medición.

Durante la fase de deslizamiento la cantidad de estructuras de anclaje sensibles a la compresión decae rápidamente ocasionando una caída abrupta de  $A_P$ . Esto es consistente con un proceso de flujo por deslizamiento caracterizado por  $\lambda_{\downarrow} \theta_{\text{pin}}^P$ . En esta etapa, inicialmente  $\theta_{\text{pin}}^P \rightarrow \theta_{\downarrow} \tilde{\lambda} \approx \theta_{\downarrow}$  y dicho término es relevante. A medida que  $\theta_{\text{pin}}^P$  disminuye durante el deslizamiento dicho término se anula. También disminuye la carga aplicada de manera que el sistema se frena (se reduce la longitud del resorte de carga). Durante la fase de quietud  $A_P$  aumenta, indicando claramente la existencia de un proceso de anclaje temporal -caracterizado por el término  $\nu_{\uparrow} (\theta_{\downarrow} - \theta_{\text{pin}}^P)$ - que localmente aumenta la cantidad de estructuras de anclaje. Más aún, la curvatura negativa de  $A_P(t)$  es consistente con una evolución inicialmente rápida y luego lenta de  $\theta_{\text{pin}}^P$ , similar a una relajación exponencial como describe el modelo de anclajes complementarios, e.g. Ec. 2.14. Esto se entiende cualitativamente considerando que inicialmente  $\theta_{\text{pin}}^P \approx 0$ , i.e. hay poca cantidad de estructuras de anclaje detectadas por compresión debido que el estado anterior era un estado de deslizamiento rápido caracterizado por una gran ruptura de dichas estructuras. A medida que aumenta  $\theta_{\text{pin}}^P$  la importancia del término  $\nu_{\uparrow} (\theta_{\downarrow} - \theta_{\text{pin}}^P)$  es menor. Si las estructuras de anclaje sensibles a la compresión fueran las únicas estructuras que regulan la resistencia al corte de la banda TR, entonces el aumento inicial de  $\theta_{\text{pin}}^P$ ,  $d\theta_{\text{pin}}^P/dt|_{\theta_{\text{pin}}^P \approx 0} \approx \nu_{\uparrow} \theta_{\downarrow}$ , debe generar suficientes estructuras de anclaje más rápidamente que lo que aumenta la carga externa. Sin embargo, al analizar los datos en el régimen de respuesta dúctil a baja velocidad dedujimos la existencia de dos estructuras de anclaje, con densidades  $\theta_{\text{pin}}^P$  y  $\theta_{\text{pin}}^S$ . Por lo tanto, es posible que los anclajes asociados a  $\theta_{\text{pin}}^S$  impidan el deslizamiento cuando  $\theta_{\text{pin}}^P \approx 0$  al comienzo de la fase de quietud. Por otro lado, notamos que la fenomenología de  $A_P$  recién presentada es consistente con el decaimiento de  $A_P$  al aumentar  $v_{\text{cg}}$  en el régimen de respuesta dúctil donde  $A_P$  disminuye con  $v_{\text{cg}}$ .

El aumento de  $A_S$  durante la fase de deslizamiento (lateral) y su disminución durante la fase de quietud (donde la carga externa es baja) son consistentes con que las ondas de corte transmitidas detecten estructuras de anclaje horizontales. Finalmente notamos que debido a que durante la etapa de deslizamiento la velocidad promedio de la banda TR,  $v$ , aumenta desde cero sobrepasando el valor impuesto por la carga,  $v_{\text{cg}}$ , el aumento de  $A_S$  en dicha fase es consistente con el aumento de  $A_S$  con la velocidad de deslizamiento en el régimen de fortalecimiento cinético (respuesta dúctil)

### 3.1.3. Síntesis y conclusiones

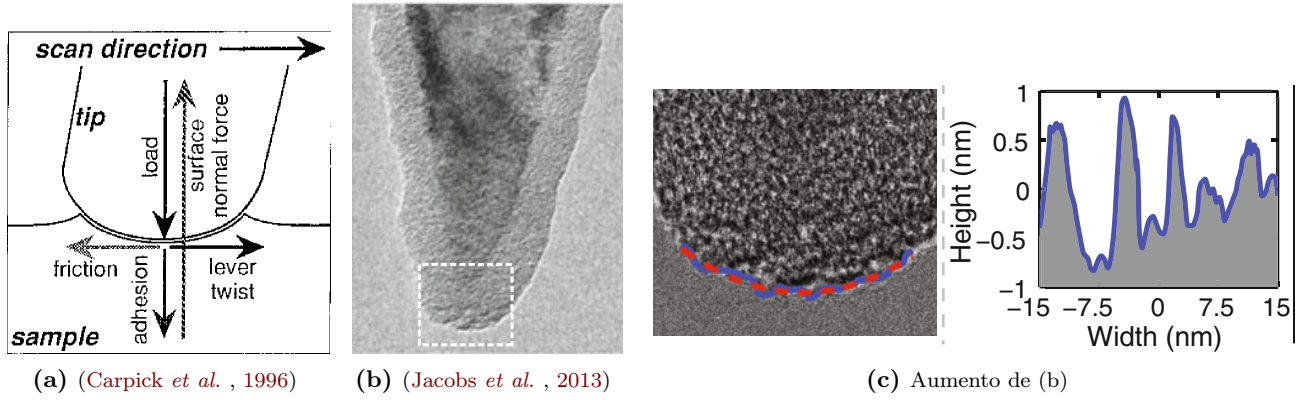
En la sección 3.1 estudiamos la respuesta mecánica de un par de rocas de arenisca de Gosford con un perfil que maximiza el contacto íntimo a nivel macroscópico. Tradicionalmente se considera que a nivel microscópico, el área de contacto real en la junta es un factor determinante en la dinámica del sistema. En el marco de la banda TR propuesto en esta tesis, en lugar de referirnos al área de contacto real como atributo bidimensional, utilizamos el concepto de estructuras de anclaje y lo cuantificamos mediante su densidad,  $\theta_{\text{pin}}$ . En cualquier caso, lo normal es cuantificar los procesos que ocurren en la microescala (procesos de anclaje y flujo) de forma promediada espacialmente en términos del rozamiento resultante. Aquí presentamos experimentos peculiares que combinan mediciones mecánicas y geofísicas utilizando un aparato de corte directo combinado con transductores ultrasónicos. Durante el deslizamiento analizamos cambios en los atributos de las ondas ultrasónicas de compresión P- y de corte S-. Las variaciones de la amplitud pico a pico y de la velocidad de la onda permiten cuantificar de forma directa la estructura interna de la banda TR.

La junta de arenisca muestra una respuesta dúctil a baja velocidad y una respuesta frágil tipo ‘stick-slip’ a alta velocidad. Las dependencias cinéticas observadas en la amplitud de las ondas transmitidas P- y S- ( $A_P$  y  $A_S$  respectivamente) no cambia con el régimen explorado. En ambos casos  $A_P$  disminuye y  $A_S$  aumenta con la velocidad. Concluimos la existencia de dos tipos de estructuras que asociamos a anclajes horizontales y verticales, sensibles a las ondas de compresión y de corte respectivamente. A cada tipo de estructura de anclaje le asociamos una densidad,  $\theta_{\text{pin}}^P$  y  $\theta_{\text{pin}}^S$ , las cuales contribuyen aditivamente a la densidad total  $\theta_{\text{pin}}$ . Además de manifestar el aspecto tridimensional de la banda TR, estos dos tipos de estructuras de anclaje permiten detectar diferentes procesos de anclaje y flujo que caracterizamos mediante el modelo de anclajes complementarios. En base a las tendencias observadas en  $A_P$  y  $A_S$  proponemos la siguiente ecuación de evolución:

$$d\theta_{\text{pin}} = \nu_{\uparrow} (\theta_{\downarrow} - \theta_{\text{pin}}^P) dt - \nu_{\downarrow} \theta_{\text{pin}}^S dt + \lambda_{\uparrow} (\theta_{\downarrow} - \theta_{\text{pin}}^S) du - \lambda_{\downarrow} \theta_{\text{pin}}^P du; \quad \theta_{\text{pin}} = \theta_{\text{pin}}^S + \theta_{\text{pin}}^P \quad (3.3)$$

Nos basamos en que las variaciones de  $A_P$  muestran la existencia de: (i) un proceso de anclaje temporal,  $\nu_{\uparrow}$ , y (ii) un proceso de flujo por deslizamiento,  $\lambda_{\downarrow}$ , mientras que las variaciones de  $A_S$  muestran la existencia de: (iii) un proceso de anclaje por deslizamiento,  $\lambda_{\uparrow}$ , y (iv) un proceso de flujo temporal,  $\nu_{\downarrow}$ . A cada uno de estos procesos los podemos asociar a: (i) la compactación vertical debido a la carga de compresión,  $\nu_{\uparrow}$ , (ii) cataclasis y formación de granos de roca debido a la colisión entre asperezas de las superficies confinantes,  $\lambda_{\downarrow}$ , (iii) compactación horizontal debido a la carga de corte,  $\lambda_{\uparrow}$ , y (iv) ruptura de contactos laterales por vibración del equipo de medición,  $\nu_{\downarrow}$ .

Estas mediciones se complementan con las mediciones de las variaciones de la velocidad de las ondas ultrasónicas transmitidas. Nos permiten concluir que a baja velocidad se forma una pequeña cantidad de granos de roca (confinados



**Figura 3.4:** (a) Diagrama de cuerpo libre de una punta deslizando sobre un sustrato. (b-c) Imágenes sacadas en microscopio electrónico de transmisión (TEM) de puntas utilizadas en SPM. (c) Aumento del recuadro marcado en (b). Se observa la curva resultante de un ajuste parabólico y de la zona extrema de la punta (ver Fig. 1.13). Su resta permite visualizar el perfil rugoso a escala sub-nanométrica de la punta (d).

TR) que participan de procesos de anclaje que fortalecen a la banda TR. Por el contrario, a alta velocidad, la intensidad del desgaste aumenta generando partículas más grandes y por ende aumentando la separación media de la banda TR y debilitándola.

En síntesis, las mediciones geofísicas muestran tener un enorme potencial para mejorar la comprensión de los procesos microscópicos que ocurren en la banda TR. En este estudio hemos demostrado la importancia de contar con varios transductores. Por un lado, permite distinguir entre cambios locales y cambios globales de la banda TR. Por otro lado, permite analizar tendencias que son de naturaleza estadística debido a los aspectos estocásticos presentes en las inhomogeneidades de toda banda TR. Además, demostramos la importancia de utilizar simultáneamente transductores de compresión y de corte ya que miden estructuras de anclajes diferentes que participan de diferentes procesos de anclaje y flujo.

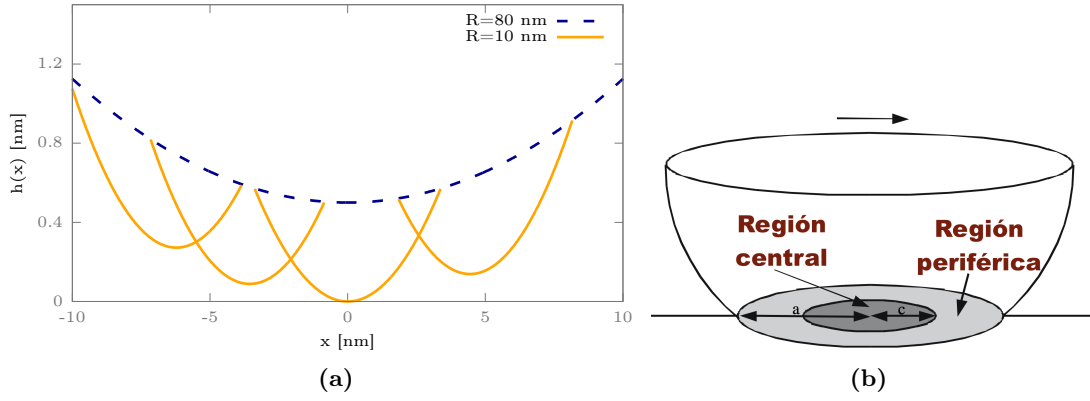
### 3.2. Sistemas Nano-Aspereza-Sustrato en Ambiente Húmedo (NASAH)

En esta sección presentamos casos de estudio que utilizan un microscopio de barrido por sonda (SPM) para estudiar nanocontactos, i.e. la banda TR en escala nanométrica,  $L \in (1 : 100)\text{nm}$ . El esquema informal de este microscopio es el de un tocadisco antiguo donde una punta sobresale perpendicularmente a una palanca que se desliza paralela a un disco (el sustrato). El SPM utiliza puntas con curvatura nanométricas montadas sobre palancas micrométricas que sirven para detectar las fuerzas involucradas en el contacto de la punta y un sustrato. Las puntas y micropalancas son el último eslabón en la cadena que forma el complejo sistema de medición del SPM (Sec. 3.3). En la figura 3.4a se presenta un diagrama de cuerpo libre de una aspereza nanométrica deslizando sobre un sustrato (sistema NAS). En la figura 3.4b se observa una característica fundamental de las puntas/asperezas que analizamos aquí: están recubiertas por una capa de óxido amorfo la cual puede reaccionar químicamente con el agua del ambiente. En general, esto también ocurre en los sustratos aunque no es necesario para observar los efectos del agua en la respuesta mecánica de sistemas NASAH (sistema NAS en ambientes húmedos); e.g. desde aumentar el rozamiento, formar un condensado macroscópico que deforma los lazos de fricción, así como inhibir o favorecer una respuesta umbral frágil (RUF). A continuación presentamos el modelo NASAH centro-periferia propuesto para entender la respuesta mecánica de estos sistemas, y su relación con los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua.

**Modelo NASAH centro-periferia** Basados en los casos de estudio presentados a continuación este modelo incorpora aspectos simples de los sistemas NASAH pero relevantes para entender su dinámica:

- **Simetría:** Presenta simetría de rotación polar de manera que solo es relevante describir la dinámica en una coordenada dentro del plano de contacto, denotada  $u$ .
- **Geometría:** Suficientemente cerca de su extremidad, las puntas pueden aproximarse como un paraboloides de curvatura  $R_{\text{tip}}$  en escala nanométrica, i.e. presentan un perfil  $h_{\text{tip}}(u) \approx u^2/(2R_{\text{tip}})$ ; e.g. para la punta de la figura 3.4b este perfil se marca con línea punteada roja en la figura 3.4c.
- **Estructura:** Lo más común a escalas submicrométricas, es considerar que la superficie de las puntas sean suaves de manera de poder aplicar la teoría de mecánica del continuo (Sec. 1.2.2). Sin embargo, en la última década se ha empezado a analizar los efectos de tener una rugosidad subnanométrica superpuesta al perfil geométrico (Fig. 3.4c).





**Figura 3.5:** Esquemas de la banda TR de sistemas NAS. (a) Perfil de una aspereza utilizando perfiles parabólicos ( $u^2/(2R)$ ) con curvaturas en diferentes escalas,  $R_1 = 80\text{ nm}$  y  $R_2 = 10\text{ nm}$ . Representa una banda TR con escala de longitud característica  $L \approx 20\text{ nm}$  y altura promedio  $h_{\text{TR}} \approx 0,4\text{ nm}$ . Alrededor del origen ( $u = 0$ ), los perfiles con  $R_2 = 10\text{ nm}$  representan apices pertenecientes a la región central. Al alejarse del centro, e.g.  $u > 5\text{ nm}$ , comienza la región periférica donde los efectos del agua son más fuertes. (b) Vista superior donde se distinguen dichas regiones. Adaptado del trabajo (Mazeran & Beyaoui, 2008) donde estudian el comienzo de los deslizamientos utilizando modelos de mecánica del continuo.

A menos que sean sustratos excepcionales como la mica o el grafito policristalino altamente orientado (HOPG) que presentan rugosidad atómica en extensiones macroscópicas, en general se observa que los sustratos presentan una rugosidad,  $w_h$ , que aumenta con la escala en la que se la mide,  $\ell_{\text{cg}}$ ; típicamente  $w_h \sim 1\text{ nm}$  si  $\ell_{\text{cg}} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ .

- **Morfología:** Dado que consideramos un sustrato plano, la forma de la banda TR está dada principalmente por el perfil de la punta, i.e.  $h_{\text{TR}} \leftarrow h_{\text{tip}}$ , por lo que es el complemento de un paraboloide de revolución ubicado entre la punta y el sustrato. Debido a la estructura de las superficies, se produce un contacto más intenso en los apices de altura  $h_{\text{apx}} \lesssim 1\text{ nm}$ , de manera que el perfil de la punta se encuentra elevado aproximadamente  $h_{\text{apx}}/2$ . La aproximación más burda para la forma de la banda TR es la de un cilindro chato de área  $\mathcal{A}_{\text{TR}} = L^2\pi/4$ , altura promedio  $h_{\text{TR}}$  y volumen  $\Omega_{\text{TR}}$ , de manera que  $L \gg h_{\text{TR}} \in (h_{\text{TR}}^{\text{<}} : h_{\text{TR}}^{\text{>}})$ , con  $h_{\text{TR}}^{\text{<}}$  dado por un solapamiento mínimo entre átomos:  $\approx 0,1\text{ nm}$  y  $h_{\text{TR}}^{\text{>}}$  aproximado por el doble del radio de Kelvin:  $h_{\text{K}} \approx 2\text{ nm}$ . Nos interesa el caso de puntas y sustratos rígidos,<sup>2</sup> con radio de curvatura menores a  $200\text{ nm}$ , bajo cargas de compresión menores a los  $50\text{ nN}$ , por lo que las deformaciones elásticas son bajas. Esto resulta en que  $L \in (5 : 50)\text{ nm}$  y  $h_{\text{TR}} \lesssim 1\text{ nm}$  (e.g. Fig. 3.5a).
- **Topología:** Para mejorar la aproximación del cilindro chato, se distinguen dos regiones espaciales en la banda TR: la región central y la región periférica, ambas concéntricas respecto a un origen donde se encuentran las zonas de contacto más cercanas (los apices), que pueden ser considerados como contactos puntuales (0D). La región central se puede estudiar como un sistema 2D, cuyo tamaño se caracteriza por su área,  $\mathcal{A}_{\text{cen}}$ , y presenta una altura en escala atómica, dada por la altura de los apices:  $h_{\text{cen}} \leftarrow h_{\text{apx}} \lesssim 1\text{ nm}$ . Si esta altura es suficientemente grande, permite el ingreso de moléculas de agua a la región central.  $\mathcal{A}_{\text{cen}}$  aumenta al aumentar la normal o al suavizar los apices, e.g. debido a un raspado prolongado. Cuando la distancia promedio entre la punta y el sustrato,  $h(u)$ , supera  $h_{\text{cen}}$ , comienza la región periférica, que puede ser caracterizada por un sistema 3D, de volumen  $\Omega_{\text{per}}$ . Suponemos que termina cuando la separación es la altura de un puente de agua condensado en equilibrio  $h = h_{\text{K}}$ .

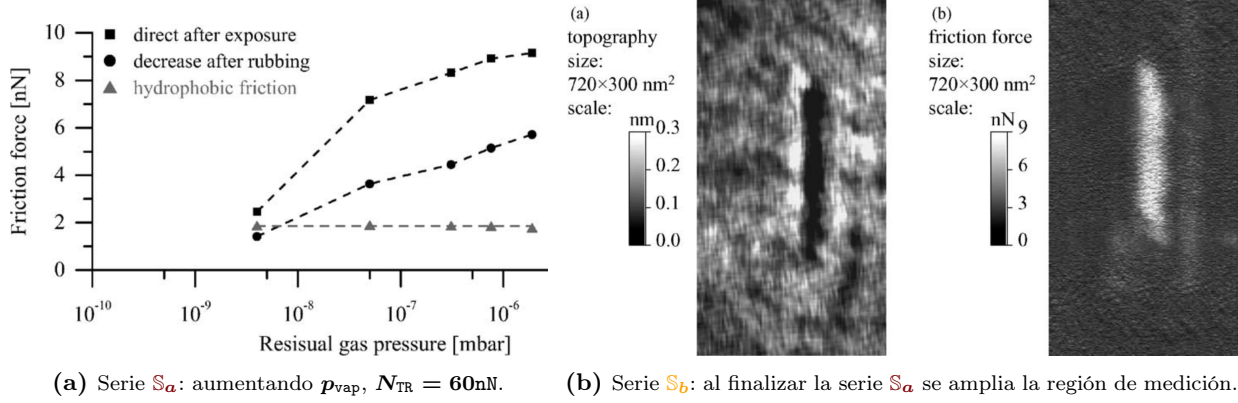
El modelo NASAH centro-periferia contiene dos elementos fundamentales para el estudio de nanocontactos: (i) la rugosidad subnanométrica que da a lugar a los apices y (ii) el tamaño de la banda TR está determinado por el radio de Kelvin,  $h_{\text{TR}}^{\text{>}} \approx h_{\text{K}}$ . Esta última condición implica que la altura máxima es independiente de la normal por lo que al aumentar  $N_{\text{TR}}$  y deformar elásticamente el centro de la aspereza, la región central se extiende de manera que la región periférica se aleja del origen y es como si estuviera a la carga normal anterior pero con una aspereza de mayor radio. Esto resulta en que el volumen de la banda TR,  $\Omega_{\text{TR}}$ , y por ende la posible acumulación de agua, aumentan con  $N_{\text{TR}}$ ; condición clave para el análisis que realizamos en la sección 3.2.3.

**Leyes de anclaje y flujo** En esta sección identificamos la existencia de múltiples procesos de anclaje y flujo en los que participa el agua y los asociamos con las leyes de anclaje y flujo propuestas previamente (Sec. 2.1.1):

$$d\theta = \psi_\theta(\nu_{\theta\uparrow} dt - \nu_{\theta\downarrow} dt + \lambda_{\theta\uparrow} du - \lambda_{\theta\downarrow} du); \quad du = \psi_u(\nu_{u\uparrow} dt - \nu_{u\downarrow} dt); \quad (3.4)$$

<sup>2</sup>El modulo elástico efectivo de un contacto entre nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y un material similar, (como es el caso de las mediciones con SPM reportadas en la sección 3.2), considerando  $\nu = 0,27$  es  $Y_{\text{ef}} = 75,5\text{ GPa}$ .





**Figura 3.6:** Caso 1. Extraído de *Opitz et al.* (2003). Sistema NAS  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_x$ .

donde  $\theta$  representa el estado interno del sistema y en el modelo de la banda TR lo asociamos a la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{pin}$ . En los sistemas NASAH, las estructuras de anclaje están formadas por enlaces físicos que los apices pueden formar con el sustrato o enlaces químicos si la punta y el sustrato son químicamente afines, o puentes de agua que vinculan la punta con el sustrato. En el modelo de anclajes complementarios para la evolución de  $\theta_{pin}$  (Ec. 3.1), las frecuencias asociadas a los procesos de anclaje son proporcionales a la porosidad -i.e. cuánto le falta a  $\theta_{pin}$  para llegar a su valor máximo,  $\theta_>$ - e.g.  $\nu_{\theta\uparrow} := \nu_{\uparrow} (\theta_> - \theta_{pin})$ , mientras que las frecuencias que favorecen el desanclaje son proporcionales a  $\theta_{pin}$ , e.g.  $\lambda_{\theta\downarrow} := \lambda_{\downarrow} \theta_{pin}$ .

### 3.2.1. Procesos de anclaje y flujo: efectos de la humedad

En esta sección analizamos una serie de casos extraídos de la literatura de sistemas NASAH que muestran una gran sensibilidad a la presencia de agua en el ambiente. Los primeros dos casos de estudio muestran el ingreso de agua en la banda TR (absorción) proveniente de la superficie de la aspereza (transporte NAS) incluso en las peores condiciones de acumulación de agua: muy baja humedad y sustratos hidrofóbicos. Luego analizamos casos que muestran una respuesta cinética logarítmica -en al menos 3 órdenes de magnitud en la velocidad- la cual resulta de una competencia entre proceso de anclaje y flujo relacionados con el agua. Además de los efectos del agua, en el título de cada caso mencionamos otros efectos que se estudian en relación a su influencia sobre la fuerza de rozamiento.

#### Transporte NAS en sustratos hidrofóbicos (casos 1:2)

A continuación presentamos experiencias que muestran efectos de transporte NAS durante el deslizamiento de la punta y cómo dicho proceso puede favorecer reacciones triboquímicas<sup>3</sup> o la formación de un condensado macroscópico.<sup>4</sup>

#### Caso 1. Efectos del tiempo de deslizamiento y de la historia de carga

Analizamos el trabajo de *Opitz et al.* (2003) quienes utilizan un sistema NAS  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_x$ ; i.e. una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - $R_{nom} \in (15; 30)\text{nm}$ - y un sustrato de sílice de rugosidad baja,  $w_h \approx 0,1\text{nm}$  (en  $0,6 \times 0,6\mu\text{m}^2$ ). El sustrato es calentado a  $600\text{K}$  durante  $30\text{min}$ , de manera de desorber los grupos hidroxilos y disminuir la afinidad química al agua. Estudian cargas cíclicas cuasiestáticas laterales bajo una normal  $N_{TR} = 60\text{nN}$ . Realizan dos series de medición consecutivas:  $\{S_a; S_b\}$ . En la serie  $S_a$  aumentan la presión de vapor en la siguiente secuencia:  $p_{vap} \in \{0,05; 0,5; 3; 8; 30\} \times 10^{-7}\text{mbar}$ . En cada caso esperan a que la  $p_{vap}$  se estabilice fijando la posición  $u = 0$  (centro). Luego fijan la longitud de barrido,  $\ell_{cg} = 300\text{nm}$ , y miden el rozamiento en el centro (serie  $S_a^1$ ) y después de  $10\text{min}$  de continuo raspado (serie  $S_a^2$ ). Finalmente comparan con el rozamiento de una región lejos del centro que no es raspada constantemente (en la figura 3.6a se llama fricción hidrofóbica, nosotros serie  $S_a^3$ ). En la serie  $S_b$  realizan un mapa topográfico y de rozamiento alrededor del centro (simultáneamente).

<sup>3</sup>Nos referimos a reacciones químicas inducidas por el rozamiento y por los vapores del ambiente; incluso cuando las presiones son menores que la tensión de ruptura de los materiales. Por ejemplo, recientemente *Wang et al.* (2015) han estudiado la dependencia del desgaste triboquímico sobre contactos micrométricos de sílice. *Tambe & Bhushan* (2005) también hablan de reacciones triboquímicas en la interface  $\text{SiO}_x - \text{SiO}_x$ .

<sup>4</sup>Nos referimos a un condensado mayor a o del tamaño de la banda TR, la cual según el modelo NASAH centro-periferia termina cuando la altura de la banda TR coincide con  $h_k$ , la altura dada por el equilibrio termodinámico entre el menisco convexo y la humedad del ambiente.

**Observación 1.1; Fig. 3.6:** En la figura 3.6a muestran que partiendo de una situación de ultra alto vacío ( $p_{\text{vap}} \approx 5 \times 10^{-9} \text{mbar}$ ), i.e. donde el número de enlaces Si-OH es mínimo, al aumentar la humedad (hasta  $p_{\text{vap}} \approx 5 \times 10^{-6} \text{mbar}$ ): (a) aumenta el rozamiento (b) el agua solo afecta al sustrato en los lugares donde la punta ha interactuado con el sustrato durante algún tiempo mínimo (Fig. 3.6b). **Análisis:** Entendemos que el aumento del rozamiento,  $F_{\text{TR}}$ , que se observa al aumentar  $p_{\text{vap}}$ , se debe a un aumento en la cantidad de moléculas de agua en la banda TR,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ , i.e. el agua actúa como adhesivo anti-deslizante. La presencia de la punta induce que el agua entre en la banda TR aumentando  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  y consecuentemente  $F_{\text{TR}}$  (proceso que llamamos transporte NAS). Este fenómeno se maximiza dejando la punta en reposo durante un tiempo suficientemente largo (en el experimento, a cada humedad, esperan con la punta en contacto hasta que  $p_{\text{vap}}$  se estabiliza). Por otro lado, al desplazarse, la banda TR puede absorber agua del sustrato si es que hay agua adsorbida (absorción por deslizamiento). Inicialmente éste término es nulo ya que se arranca de una situación de vacío en un sustrato hidrofóbico, i.e. no hay agua adsorbida en el sustrato. Al friccionar, el agua ingresada por transporte NAS reacciona con el sustrato ( $\text{Si-O-Si}|_{\text{tip}} + \text{H}_2\text{O} + \text{Si-O-Si}|_{\text{sus}} \rightarrow \text{Si-OH}|_{\text{tip}} + \text{Si-OH}|_{\text{sus}} + \text{Si-O-Si}|_{\text{tip}}^{\text{sus}}$ , reacción química inducida por la normal, Fig. 1.25a). Al deslizar, el enlace  $\text{Si-O-Si}|_{\text{tip}}^{\text{sus}}$  formado se rompe consumiendo la capa de óxido del sustrato (dejando una depresión topográfica).  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  también disminuye y por ende también  $F_{\text{TR}}$ . Esta disminución es temporal ya que en el proceso se hidroxiló la punta y el sustrato en la región friccionada, de manera que aumenta la adsorción de agua en el sustrato. Esto aumenta la absorción por deslizamiento, retroalimentando positivamente el proceso. Por ende, al finalizar la secuencia de aumento de humedad, se observa que por más que se esté en la mayor humedad de la secuencia, las regiones que no fueron raspadas durante toda la secuencia no presentan cambios en  $F_{\text{TR}}$ , i.e. corresponde al valor de rozamiento de ultra alto vacío donde el sustrato es hidrofóbico debido a su extremadamente baja densidad de grupos OH. En contraste, la región donde se realizó la secuencia fue hidroxilada y se volvió altamente hidrofílica, de manera que presenta una gran cantidad de agua adsorbida. Sin embargo, presenta una depresión topográfica debido al desgaste triboquímico que sucedió durante la serie de medición. Estos procesos indican que el agua tiende a aglomerarse en sustratos hidrofóbicos.

**Comparación 1.1; casos 2 y 3:** Como el sustrato es hidrofóbico, al igual que en Jinesh & Frenken (2006, 2008) las moléculas de agua tienden a permanecer de forma aglomerada en el sustrato y no a dispersarse. A diferencia de Jinesh & Frenken (2006, 2008), aquí el agua puede reaccionar químicamente con el sustrato, presuntamente favorecido por la elevada presión que ocurre al deslizar por encima del agua adsorbida.

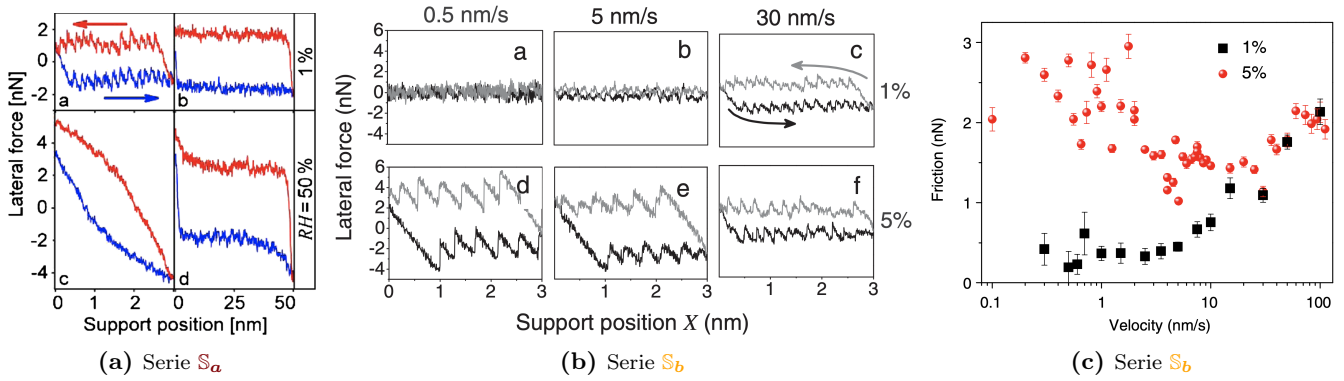
En síntesis, este caso muestra la existencia de al menos dos procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que relacionamos con: (a) el transporte NAS ( $\nu_{\uparrow} > 0$ ), con la particularidad de que se da en una situación donde inicialmente no hay absorción por deslizamiento,  $\lambda_{\uparrow} \rightarrow 0$ ; (b) reacciones triboquímicas que consumen agua ( $\nu_{\downarrow} > 0$ ) identificado como un proceso lento con un tiempo de latencia mayor al segundo,  $\mathcal{T}_{\downarrow} > 1\text{s}$ . Además, este caso muestra: (a) que en un sustrato hidrofóbico la movilidad del agua adsorbida es baja, i.e.  $\lambda_{\downarrow} \rightarrow 0$ . (b) cómo en un mismo sistema NASAH, y un mismo protocolo de aumento de la humedad, el detalle de la historia del protocolo de carga influye en la configuración del sustrato. De esta manera, dependiendo de qué región del sustrato se mida, la banda TR se encuentra en dominios diferentes de la curva  $F \text{ vs. } \log(p_{\text{vap}})$  (Fig. 1.23); si bien todas las series arrancan en el dominio  $\mathbb{D}_a$ , solo la serie  $\mathbb{S}_a^3$  permanece en dicho dominio al aumentar la humedad. Las series  $\mathbb{S}_a^1$  y  $\mathbb{S}_a^2$  se encuentran en el dominio de transición  $\mathbb{D}_a^b$ .

Por otro lado, enfatizamos que este caso muestra la importancia de analizar mediciones con presiones de vapor de agua en escala logarítmica entre condiciones de ultra alto vacío y humedad ambiente; i.e. existen procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que involucran un número reducido de moléculas de agua que no satisfacen la condición de equilibrio usualmente considerada por la ecuación 1.19 para la formación de un puente de agua con un menisco. Además, muestra que cuando logra acumularse, el agua actúa como un adhesivo anti-deslizante, por lo que su densidad puede considerarse como una medida de la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{\text{pin}}$ , utilizado en el modelo de anclajes complementarios. Este es el único caso que conocemos de un sistema NASAH que presente debilitamiento temporal, i.e. donde el rozamiento decae con el tiempo de deslizamiento. Consideramos que se debe a que el agua participa de reacciones triboquímicas. A mayor humedad, estos efectos no suelen observarse en la respuesta cinética debido a que son procesos lentos que compiten con procesos más intensos. Sin embargo, como concluimos en el caso 10, las reacciones triboquímicas son significativas en experiencias de arranque.

## Caso 2. Forma del lazo de fricción

Analizamos el trabajo de Jinesh & Frenken (2006) quienes estudian un sistema NAS W-HOPG; i.e. una punta de tungsteno<sup>5</sup> y un sustrato de grafito atómicamente plano. La punta es más hidrofílica que el sustrato que es altamente hidrofóbico. Estudian cargas cíclicas cuasiestáticas laterales bajo una normal  $N_{\text{TR}} = 3,7\text{nN}$ . Fijan la velocidad en un valor elevado ( $v > 10\text{nm/s}$ ) y varían la longitud de barrido  $\ell_{\text{cg}} \in \{3; 50\}\text{nm}$  y la humedad relativa  $\text{RH} \in \{1; 50\}\%$ .

<sup>5</sup>No informan su curvatura pero estimamos que muy chico por ser una punta típica de STM;  $R_{\text{tip}} \lesssim 15\text{nm}$ . Esto es compatible con la alta resolución que presentan (Fig. 3.7aa).



**Figura 3.7:** Caso 2. Extraído de (Jinesh & Frenken, 2006, 2008). Sistema NAS W-HOPG.  $N_{cg} = 3,7\text{nN}$ . (a) Lazos de fricción a alta velocidad tomando  $\ell_{cg} \in \{3; 50\}\text{nm}$  y  $RH \in \{1; 50\}\%$ . Al aumentar la humedad se observa una deformación adjudicada al estiramiento del condensado de agua reflejando una respuesta elástica incluso durante el deslizamiento de la punta. Se concluye la existencia de un condensado sólido a lo largo de la línea de barrido. (b) Lazos de fricción  $\ell_{cg} = 3\text{nm}$ ,  $RH \in \{1; 5\}\%$  y  $v_{cg} \in \{0,5; 5; 30\}\text{nm/s}$ . (c)  $F_{ss}$  vs.  $v_{cg}$  tomando  $RH = \{1; 5\}\%$ . Es equivalente a lo observado por Chang *et al.* (2017) en un sistema NAS  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZnO}_x$  hidrofóbico.

**Observación 2.1; Fig. 3.7a:** Al aumentar RH de 1% a 50% existe una deformación de los lazos de fricción. **Análisis:** Le adjudican esta deformación al estiramiento de un condensado de agua reflejando una respuesta elástica, tanto previo al deslizamiento de la punta ( $\ell_{cg} = 3\text{nm}$ , Fig. 3.7ac) como al final del deslizamiento ( $\ell_{cg} = 50\text{nm}$ , Fig. 3.7ad). Concluyen la existencia de un condensado sólido a lo largo de la línea de barrido con escala de longitud característica  $\approx 5\text{nm}$ .

**Observación 2.2; Fig. 3.7a:** El sistema presenta leves efectos de escala, i.e.  $F_{ss}$  no varía significativamente al variar  $\ell_{cg}$ . **Análisis:** En base a las mediciones presentadas en la sección 3.2.3 consideramos que los efectos de escala se originan en la absorción/desorción de adhesivo en la región periférica, por lo que esta observación es compatible con una punta de radio pequeño donde la región periférica es despreciable.

**Comparación 2.1; caso 14:** Como mostramos en el caso 14, en nuestras experiencias con sistemas NASAH  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_x$ , ocasionalmente observamos lazos de fricción que presentan dos regímenes de respuesta elástica con diferente rigidez, tal como Jinesh & Frenken (2006) observan a  $RH = 50\%$  y  $\ell_{cg} = 3\text{nm}$  (Fig. 3.7ac). Como ya mencionamos, sus mediciones son un fuerte indicador que el segundo régimen corresponde a la deformación de un condensado macroscópico de agua alrededor de la punta del SPM. Entendemos que un sustrato de sílice también puede presentar un condensado macroscópico, sin embargo, en general la afinidad química al agua del sílice resulta suficientemente elevada como para que logre acumularse tanta agua.

En síntesis, este caso muestra la existencia de al menos dos procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que relacionamos con: (a) el transporte NAS ( $\nu_{\uparrow} > 0$ ); (b) condensación macroscópica -i.e. del tamaño de la banda TR con  $\theta_{pin} = \theta_s$ - donde el condensado se desplaza junto con la punta y puede responder elásticamente.

### Respuestas cinéticas: competencia entre fenómenos logarítmicos acotados (casos 3:7)

Los casos 1 y 2 muestran indiscutiblemente que el agua se encuentra presente en la banda TR de sistemas NASAH, incluso a presiones de vapor  $\sim 10^{-6}\text{mbar}$  donde el agua disponible es extremadamente baja e incluso en sustratos hidrofóbicos donde la afinidad química al agua es extremadamente baja. A continuación presentamos casos de estudio extraídos de la literatura que muestran cómo cambia el rozamiento de sistemas NASAH al cambiar varios órdenes de magnitud la velocidad de la carga,  $v_{cg}$ .<sup>6</sup> Estos casos nos muestran que el agua participa de múltiples procesos de anclaje y flujo que ocurren en escala nanométrica.

### Caso 3. Cristal de grafito vs. cristal de hielo

Analizamos el trabajo de Jinesh & Frenken (2008) quienes estudian un sistema NAS W-HOPG (el mismo del caso 2). Estudian cargas cíclicas cuasiestáticas laterales bajo una normal  $N_{TR} = 3,7\text{nN}$  y un tamaño de barrido  $\ell_{cg} = 3\text{nm}$ . Varían la humedad  $RH \in \{1; 5\}\%$ . Para cada humedad varían  $v_{cg} \in (0,1 : 100)\text{nm/s}$ .

<sup>6</sup>Todas las mediciones se realizan con un SPM utilizando un protocolo de carga cíclica cuasiestática lateral fijando la normal. Para variar  $v_{cg}$ , lo más común es fijar un tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$ , y variar la frecuencia de cada ciclo,  $\nu_{cg}$ , por lo que asumimos que esta es la situación en aquellos casos que no especifican como se varió  $v_{cg}$ . En contraste, en el caso 7 y en la sección 3.2.3 consideramos el caso menos presentado de variar  $v_{cg}$  cambiando  $\ell_{cg}$ .

**Observación 3.1; Fig. 3.7b:** En ambos valores de RH, existen ciclos RUF con período atómico,  $\ell_{PT}$ . A RH = 5 %, (a)  $\ell_{PT} = 0,38\text{nm}$  a baja velocidad; (b)  $\ell_{PT} = 0,25\text{nm}$  a alta velocidad. **Análisis:** Entendemos que el radio de curvatura de la punta es suficientemente pequeño como para que existan pocos apexes, los cuales presenta una dinámica de umbrales, e.g. descrita por el modelo Prandtl-Tomlinson. (a) Este valor se encuentra entre los parámetros de red de distintas estructuras de hielo  $\ell_{PT} \in (0,27 : 0,45)\text{nm}$ . (b) Este valor coincide con el parámetro de red del sustrato.

**Observación 3.2; Fig. 3.7c:** Al disminuir la velocidad alrededor de  $v_0 \approx 5\text{nm/s}$ , el sistema con menor humedad transiciona de fortalecimiento cinético a independencia cinética, saturando en un menor valor de fricción comparado con el sistema a mayor humedad. **Análisis:** Este es el único caso que conocemos donde un sistemas NAS presenta esta transición. Solo la hemos observado en sistema milimétrico modelo formado por indio (Burwell & Rabinowicz, 1953) o por hielo (Barnes *et al.*, 1971). Los autores lo interpretan con el modelo Prandtl-Tomlinson con efectos térmicos (PTT), i.e. consideran que el sistema presenta inestabilidades prematuras en un potencial periódico en el sentido de la carga y la transición ocurre cuando la probabilidad de saltos en sentido opuesto a la carga comienza a ser relevante. Sin embargo, como presentamos en la sección 2.1.1, esto resulta en una función  $\text{arcsinh}(v/v_0)$ , la cual disminuye linealmente si  $v < v_0$ . En contraste, el modelo de anclajes complementarios (Ecs. 3.1 y 3.4) describe esta transición correctamente en el caso en que  $\nu_{\downarrow} > \nu_{\uparrow}$  de forma tal que  $\tilde{\nu} < \tilde{\lambda}$ , i.e. cuando los procesos de envejecimiento se desprecian frente a los procesos de desestabilización. En este modelo  $v_0 \approx 0,1v_+$  con  $v_+ := (\nu_{\downarrow} + \nu_{\uparrow})/(\lambda_{\downarrow} + \lambda_{\uparrow})$ . Si  $v < v_0$ , el tiempo de contacto es suficientemente largo para que el término de debilitamiento temporal ( $\nu_{\downarrow}$ ) rompa las estructuras de anclaje y solo quede el mínimo posible como responsable del rozamiento. Si suponemos que este valor corresponde a una única estructura de anclaje ( $\approx 0,4\text{nN}$ ), concluimos que el valor máximo de rozamiento observado ( $\approx 2\text{nN}$ ) se origina en 5 estructuras de anclaje. Entendemos que las estructuras de anclaje pueden representar el contacto de los apexes o incluso moléculas de agua individuales. Al término de  $\nu_{\downarrow}$  lo asociamos a la ruptura prematura de estructuras de anclaje debido a la vibración azimutal que presenta la micropalanca, favoreciendo la ubicación de los apexes o de las moléculas de agua en ubicaciones donde minimicen su energía.

**Observación 3.3; Fig. 3.7c:** Al aumentar la humedad de 1 % a 5 % la respuesta cinética adquiere un mínimo en  $F_{ss}\text{vs. } \log(v_{cg})$  alrededor de  $v_0 \approx 10\text{nm/s}$ : (a) a baja velocidad,  $v < v_0$ , el sistema con mayor humedad presenta debilitamiento cinético logarítmico. (b) a alta velocidad,  $v > v_0$ , ambos sistemas presentan el mismo fortalecimiento cinético logarítmico con ciclos RUF espaciado por el parámetro de red del HOPG; **Análisis:** En sistemas milimétricos modelo, se suele interpretar que un mínimo en  $F_{ss}\text{vs. } \log(v)$  surge a partir de la competencia de flujo térmico y envejecimiento geométrico (Baumberger & Caroli, 2006; Bar-Sinai *et al.*, 2014) (Secs. 1.2.4 y 2.1). En lugar de referirnos al área de contacto real, aquí consideramos que al aumentar la humedad aumenta la cantidad de estructuras de anclaje debido a una mayor cantidad de moléculas de agua disponible. Por otro lado, esta observación es consistente con la misma consideración que tenemos en otros casos al utilizar el modelo NASAH centro-periferia (casos {4; 5; 11}) donde entendemos que a alta velocidad domina el rozamiento en la región central y al disminuir la velocidad cuando los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua entran en juego, estos ocurren en la región periférica. La observación del mínimo es un fuerte indicador de la existencia de estas dos regiones dado que al considerar el modelo de anclajes complementarios deben utilizarse dos variables de estado para obtener dicho mínimo, las cuales asociamos a cada una de las regiones. Identificamos a la velocidad del mínimo con la velocidad asociada al tiempo de latencia,  $\mathcal{T}_c^{\uparrow}$ , que tienen los procesos de envejecimiento para desarrollarse:  $v_0 \equiv v_{\uparrow} := \ell_{\theta}/\mathcal{T}_c^{\uparrow}$ . Considerando que las estructuras de anclaje formadas por agua presentan una escala de longitud del orden del nanómetro,  $\ell_{\theta} \approx 1\text{nm}$  obtenemos:  $\mathcal{T}_c^{\uparrow} \approx 0,1\text{s}$ . (a) Como el régimen de debilitamiento cinético presenta ciclos RUF con espaciamiento compatible con una estructura de agua sólida (Obs. [3.1.a], Fig. 3.7b), Jinesh & Frenken (2008) entienden que la formación de dichas estructuras origina el debilitamiento cinético observado. Nosotros agregamos que dichas estructuras se forman tanto paralela como perpendicularmente al plano de contacto,  $\Pi_c$ . Cuando la punta desliza sobre las estructuras paralelas a  $\Pi_c$ , se observan ciclos RUF típicos de una inestabilidad elástica descrito por el modelo Prandtl-Tomlinson. Sin embargo, esto es independiente de la observación del debilitamiento cinético, el cual debe estar originado en un proceso de anclaje y flujo vinculado al agua en la banda TR al disminuir la velocidad o equivalentemente aumentar el tiempo de contacto. Más aún, consideramos que este proceso no interfiere con la detección del cristal de hielo paralelo a  $\Pi_c$  por parte de los apexes dado que ocurren en la región periférica. (b) Si  $v > v_0$ , no hay tiempo para que se acumule agua en la región periférica y el rozamiento está determinado únicamente por las estructuras de anclaje de la región central donde la cantidad de agua involucrada está dada por el volumen de la región central,  $\Omega_{cen}$ . Cuanto menor es  $R_{tip}$ , menor es  $\Omega_{cen}$  así como el valor de humedad a la cual  $\theta_{pin}$  es máxima. En este caso, el hecho de que el fortalecimiento cinético observado es el mismo para RH = {1; 5} % indica que esta humedad de saturación de la región central es muy baja por lo que es consistente con que  $R_{tip}$  sea chico y se pueda observar ‘stick-slip’ atómico.

**Comparación 3.1:** Encontramos de interés comparar los resultados a RH = 1 % con las mediciones de Liu *et al.* (2015) realizadas en ultra alto vacío para una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y un sustrato de silicio cristalino. En ambas experiencias



observan: ciclos RUF atómicos; fortalecimiento cinético entre **10 y 100nm/s** con una pendiente  $\alpha \approx 0,1$  en la curva  $F_{ss} \text{ vs. } \log(v_{cg})$ . Si estos dos sistemas son comparables al solapar sus resultados, son un fuerte indicador de la existencia de flujo de anclajes complementarios en lugar de flujo térmico 2D inducido por tensión, incluso en ultra alto vacío. Esta observación apoya la idea de que debido a que  $R_{tip}$  es muy chico, el rozamiento en la región central está determinado únicamente por los apices y en dichas condiciones, a  $RH = 1\%$  el agua no influye ni siquiera molecularmente. En contraste, en el caso **1** donde  $R_{tip}$  es mayor, la presencia de agua aumenta el rozamiento a valores muy bajos de humedad, aunque para ver efectos de formación de estructuras con agua se necesita una mayor humedad.

En síntesis, este caso muestra la existencia de al menos un proceso de anclaje y flujo vinculado al agua donde a velocidad suficientemente baja, el agua funciona como un adhesivo anti-deslizante con estructura cristalina, incluso a humedades tan bajas como **5%**. Por otro lado, enfatizamos que esta experiencia apoya la existencia de flujo de anclajes complementarios en lugar de flujo térmico 2D inducido por tensión en sistemas NASAH. Por otro lado, este caso es compatible con la existencia de dos regiones espaciales, cada una descrita por una variable de estado diferente como propone el modelo NASAH centro-periferia. En la región central, una variable describe a los apices (estimamos como máximo **6**) y en la región periférica una variable describe las estructuras de anclaje formada por el agua.

#### Caso 4. Efectos de la afinidad química al agua

Analizamos el trabajo de [Chang et al. \(2017\)](#) quienes estudian un sistema NAS  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZnO}_x$ ; i.e. una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $R_{tip} = 126\text{nm}$ ) y un sustrato de óxido de zinc,  $\text{ZnO}_x$ , de rugosidad elevada,  $w_h \approx 10\text{nm}$  (en  $1 \times 1\mu\text{m}^2$ ). Realizaron dos series de mediciones  $\{S_a, S_b\}$  aumentando la afinidad química al agua al generar vacancias de oxígeno con luz ultra violeta (U.V). Cada serie presenta tres subseries aumentando la humedad entre **{4; 41; 70}%**. En cada serie miden  $F_{ss} \text{ vs. } N_{cg}$  y  $F_{ss} \text{ vs. } v_{cg}$ . Obtienen el rozamiento como el promedio de mapas de  $1 \times 1\mu\text{m}^2$ . Dado que el protocolo utilizado para pasar de la serie  $S_a$  a la serie  $S_b$  (hidrofilización con luz U.V) es a  $RH = 40\%$ , al bajar a **4%**, la serie  $S_b^1$  en realidad corresponde a una humedad mayor debido a los efecto histeréticos que presenta la adsorción de agua.

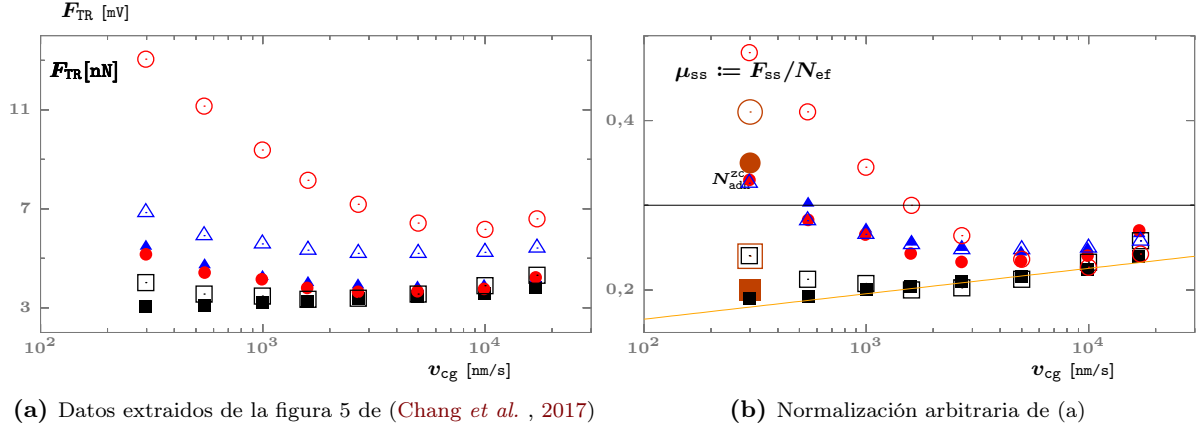
**Observación 4.1:** Cuando existe suficiente cantidad de agua, se observa un mínimo en la curva  $F_{ss} \text{ vs. } \log(v_{cg})$  cerca de  $v_0 \sim 10^4\text{nm/s}$ ; i.e. al aumentar la velocidad se cambia de un régimen con debilitamiento cinético a uno con fortalecimiento cinético. **Análisis:** Siguiendo con el análisis **3.2**, este mínimo es compatible con la existencia de dos regiones descritas por dos variables de estado diferentes como propone el modelo NASAH centro-periferia. Además, consideramos que el agua funciona como adhesivo y participa de proceso de envejecimiento que compiten con procesos de debilitamiento temporal como propone el modelo de anclajes complementarios. Más aún, asociamos a  $\nu_\uparrow$  al fenómeno de transporte NAS y a  $\nu_\downarrow$  al fenómeno de expulsión de agua o ruptura de contactos de los apices debido a la vibración azimutal que presenta la punta originada en la vibración de la micropalanca debido a la temperatura del ambiente o ruido mecánico. Para esto se necesita una cantidad mínima de agua, dado que suponemos que dichos procesos involucran la formación de estructuras sólidas. Identificamos a la velocidad del mínimo con la velocidad asociada al tiempo de latencia,  $\mathcal{T}_\zeta$ , que tienen los procesos de envejecimiento para desarrollarse:  $v_0 \equiv v_\zeta := \ell_\theta / \mathcal{T}_\zeta^\uparrow$ . Considerando que las estructura de anclaje formadas por agua presentan una escalas de longitud del orden del nanómetro,  $\ell_\theta \approx 1\text{nm}$  obtenemos:  $\mathcal{T}_\zeta^\uparrow \approx 0,1\text{ms}$ .

#### Caso 5. Efectos de la afinidad química al agua

Analizamos el trabajo de [Chen et al. \(2006\)](#) quienes estudian un sistema NAS  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_x$ ; i.e. una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $R_{tip} \approx 500\text{nm}$ ) y un sustrato de sílice de baja rugosidad  $w_h \lesssim 0,1\text{nm}$  (en  $1 \times 1\mu\text{m}^2$ ) con distintos tratamientos que cambian su afinidad química al agua y en distintas condiciones ambientales. Al sustrato de sílice hidrofóbico lo limpian en un plasma de oxígeno por **5min** para disminuir la cantidad de hidroxilos ( $\theta_{OH} \rightarrow 0$ ). Al sustrato de sílice hidrofílico lo limpian con solución piranha de manera de maximizar la cantidad de hidroxilos  $\theta_{OH} \rightarrow \theta_{OH}^{\text{OH}} = 4\text{nm}^{-2}$  (densidad superficial). Presentan tres series de medición  $\{S_a, S_b, S_c\}$  indicadas en la figura **3.9**. Si bien no informan el protocolo utilizado para variar la velocidad, suponemos que varían  $\nu_{cg}$  y fijan  $\ell_{cg}$ .

**Observación 5.1; serie  $S_a$ :** Cuando el sistema es altamente hidrofóbico ( $\theta_{OH} \rightarrow 0$ ), en condiciones de ultra alto vacío ( $p_{vap} \rightarrow 0$ ), se observa fortalecimiento cinético logarítmico acotado superiormente a velocidades mayores a  $v_\zeta \approx 3 \times 10^4\text{nm/s}$ . **Análisis:** Esta serie es compatible con la existencia de flujo térmico 2D inducido por tensión o con el modelo de anclajes complementarios con  $\tilde{\nu} < \tilde{\lambda}$ . En este último caso, si se disminuye levemente la velocidad, debe existir una cota inferior  $v_\zeta$  tal que  $\log(v_\zeta/v_\zeta) = 3$ . Dado que no hay ni hidroxilos ni agua, consideramos que esta experiencia, al igual que el caso **3** para  $RH = 1\%$ , permite aislar el rozamiento originado exclusivamente en los apices de la región central.





**Figura 3.8:** Caso 4. Sistema NASAH  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}_x$  con  $\ell_{cg} = 1\mu\text{m}$ ,  $N_{cg} = 5\text{nN}$ ,  $w_h = 10\text{nm}$ . (a) Fuerza de rozamiento en estado estacionario,  $F_{ss}$  en función de la velocidad de carga  $v_{cg}$ . Símbolos llenos corresponden a la serie  $S_a$  y los vacíos a la serie  $S_b$ . (b) Normalización de los datos de (a),  $F_{ss}/N_{ef}$ , buscando que el valor de  $\mu_{ss}(300\text{nm/s})$  se acerque al valor de  $\mu_{cte}$  obtenido al aplicar un protocolo de carga  $F_{ss}$  vs.  $F_{cg}$  fijando  $v_{cg} = 300\text{nm/s}$  (indicados con símbolos grandes y marrones). También considerando que la serie  $S_a$  tiene la menor fricción ya que no posee envejecimiento y que a velocidades grandes se espera que el rozamiento de todas las series coincida justamente con el caso sin envejecimiento. Para cada serie tomamos  $N_{ef}|_a := 16,2\text{nN}$  y  $N_{ef}|_b \{16,2; 21,0; 27,8\}\text{nN}$ .

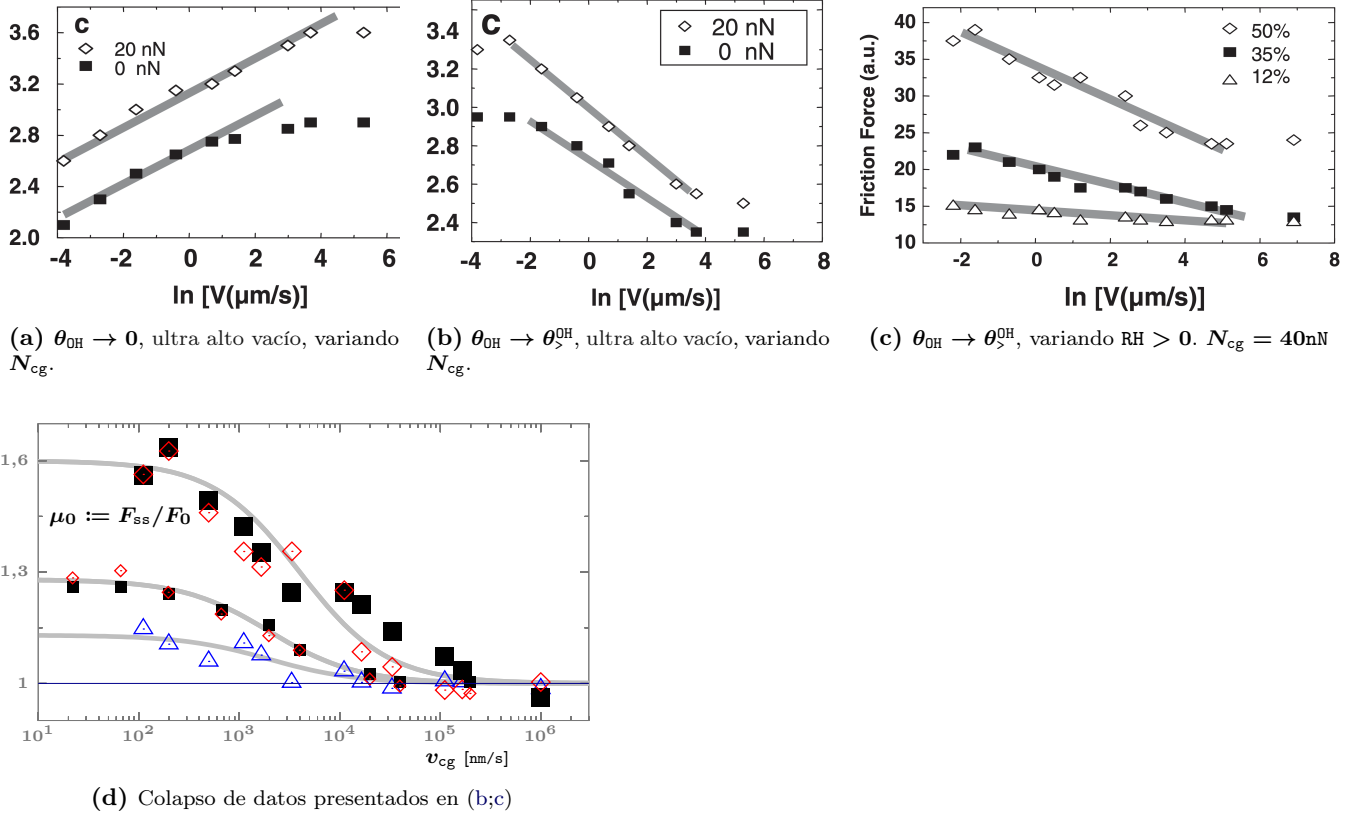
**Observación 5.2:** Cuando el sistema es altamente hidrofílico ( $\theta_{OH} \rightarrow \theta_{>}^{OH}$ ), se observa debilitamiento cinético logarítmico acotado superior e inferiormente a baja y alta velocidad respectivamente (entre  $v_<$  y  $v_>$ ): (a) en condiciones de ultra alto vacío; (b) a humedad finita. **Análisis:** Basados en la observación de debilitamiento cinético en otros sistemas con terminaciones de hidrógeno Chen *et al.* (2006) postulan que esta respuesta cinética se debe a la formación de una red de hidrógenos. (a) En este caso los hidrógenos provienen de los grupos -OH. (b) Chen *et al.* (2006) entienden que en un óxido el efecto del agua es favorecer la formación de grupos -OH y sus respectivas uniones con el sustrato formando enlaces Si-OH (como concluimos que sucede en los casos 1 y 10). Alternativamente, en base a los casos analizados en la sección 3.2.3, consideramos que superpuesto con dicha hidroxilación, estos resultados son consistentes con el crecimiento de un puente de agua en la región periférica de la banda TR. Más específicamente, si la velocidad se controla manteniendo fijo el tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$  y variando la frecuencia de barrido,  $v_{cg}$ , corresponde a un crecimiento polar de un puente de agua. En cambio, si se fija  $v_{cg}$  y se varia  $\ell_{cg}$  corresponde a un crecimiento radial de un puente de agua.

**Observación 5.3:** A alta velocidad,  $v > v_>$ , el rozamiento es el mismo para  $RH \in \{12; 35\} \%$ ,  $\{S_c^1; S_c^2\}$ , y aumenta significativamente para  $RH = 50 \%$ ,  $\{S_c^3\}$ . **Análisis:** Entendemos que a partir de una humedad crítica comienza un nuevo proceso que fortalece la banda TR. Considerando la curva  $F$  vs.  $\log(p_{vap})$  (Fig. 1.23), ubicamos a las series  $S_c^1$  y  $S_c^2$  en el dominio  $\mathbb{D}_b$  y a la serie  $S_c^3$  en la transición hacia o dentro del dominio  $\mathbb{D}_c$  (donde las fuerzas de contacto vs.  $p_{vap}$  son máximas). Esta transición la asociamos a la absorción de agua en la región central; i.e. consideramos que los efectos temporales ocurren en la región periférica, los cuales se anulan para  $v > v_>$ .

**Comparación 5.1;  $\{S_a; S_b\}$ :** Resulta notorio que la saturación a alta velocidad del fortalecimiento cinético en la serie  $S_a$  y del debilitamiento cinético en la serie  $S_b$  ocurra prácticamente a la misma velocidad  $v_0 \approx 2 \times 10^4 \text{nm/s}$ . De hecho, mediciones reportadas por Chen *et al.* (2006) sobre otros sustratos presentan las mismas tendencias cerca de dicho valor de  $v_0$ . Esto sugiere que el orden de magnitud de  $v_0$  está controlado por algún mecanismo externo al sustrato y externo al proceso que ocurre en la banda TR. A partir de los resultados de Riedo *et al.* (2003), al igual que Liu *et al.* (2015) en el caso de fortalecimiento cinético, asociamos a  $v_0$  con una resonancia torsional de la micropalanca que sostiene a la punta.

**Comparación 5.2;  $\{S_b; S_c\}$ :** Al normalizar los resultados respecto al valor de rozamiento a alta velocidad,  $F_{ss} = F_\infty$  si  $v > v_>$ , se logra cuantificar la intensidad del proceso que genera el debilitamiento cinético. Observamos que las series  $S_c^2$  y  $S_c^3$  presentan una respuesta muy parecida, indicando que el proceso es el mismo por más que la cantidad de adhesivo sea mayor en la serie  $S_c^3$ . Considerando el análisis [5.2.b] y el análisis 5.3 donde el fenómeno temporal se desarrolla en la región periférica y el llenado de la región central prevalece a alta velocidad, entendemos que el aumento de la máxima cantidad de agua en ambas regiones tiene la misma proporción.

En síntesis, este caso de estudio nos muestra que: (a) Existen al menos dos procesos de anclaje y flujo vinculados al agua claramente diferentes: uno cuyos efectos se observan de forma aislada a alta velocidad y otro que aumenta el rozamiento al disminuir la velocidad. (b) Ambos procesos muestran que el agua funciona como un adhesivo



**Figura 3.9:** Caso 5, gráficos extraídos de [Chen et al. \(2006\)](#) de el rozamiento en estado estacionario al variar la velocidad de carga:  $F_{ss}$  vs.  $\log(v_{cg})$ . (a) Serie  $S_a$ . (b) Serie  $S_b$ . (c) Serie  $S_c$ . (d) Series  $\{S_b; S_c\}$ , normalizadas por su valor de fricción a alta velocidad,  $F_0$ . Tipo de puntos corresponden a los presentados en (b;c). Tamaño de puntos chico (grande) corresponden a la serie  $S_b$  ( $S_c$ ). Cada subserie presenta un ajuste de la forma  $\mu_0 = 1 - a_0/(1 + v/v_0)$ .

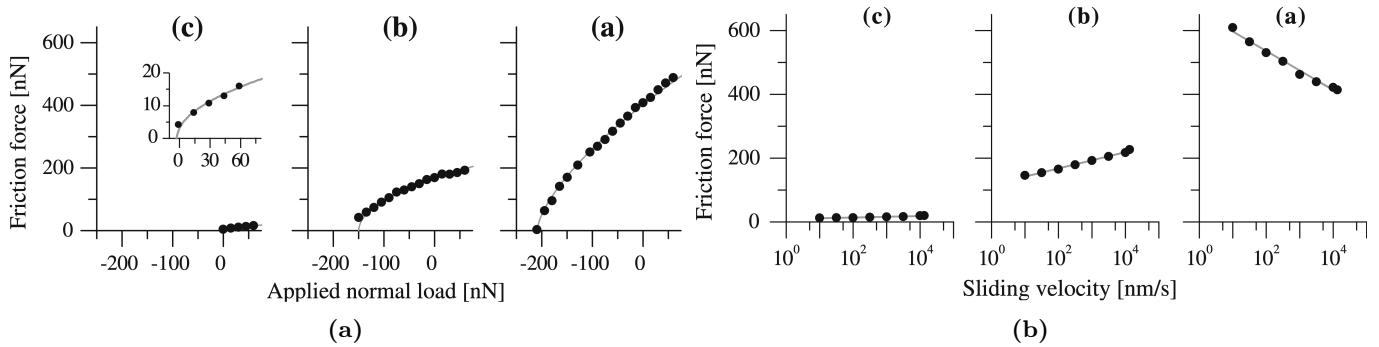
anti-deslizante. (c) Si en un óxido se elimina el agua o las terminaciones de hidroxilos no se puede observar debilitamiento cinético. Por otro lado, enfatizamos que este caso es el único que conocemos que presenta debilitamiento cinético logarítmico acotado a baja y alta velocidad (entre  $v_<$  y  $v_>$ ). Más aún concuerda con el modelo de anclajes complementarios donde  $\log(v_>/v_<) = 3$ .

### Caso 6. Efectos de la normal

Analizamos el trabajo de [Opitz et al. \(2005\)](#) quienes estudian un sistema NAS  $Si_3N_4-SiO_x$ ; i.e. una punta de  $Si_3N_4$  ( $R_{nom} \in (15 : 30)nm$ ) y un sustrato de sílice de rugosidad baja,  $w_h \approx 0,1nm$  (en  $0,6 \times 0,6 \mu m^2$ ). Realizan tres series de medición disminuyendo la humedad:  $\{S_a; S_b; S_c\}$ . En cada serie miden  $F_{ss}$  vs.  $N_{cg}$  y  $F_{ss}$  vs.  $v_{cg}$ . No indican los valores  $v_{cg}$  ni  $N_{cg}$  en los respectivos protocolos. Tampoco indican los valores de  $\ell_{cg}$  o  $\nu_{cg}$  utilizados. La serie  $S_a$  parte de una humedad moderada,  $RH|_a \in (30 : 60)\%$ , pero la cantidad de agua en el sustrato es elevada producto de un reciente lavado con agua. En condiciones equivalentes, miden una capa de agua sobre el sustrato de unos  $2,6nm$  de espesor (unas 10 monocapas). La serie  $S_b$  se llega al bajar  $p_{vap}$  desde la serie  $S_a$ .

**Observación 6.1;  $\{S_a\}$ :** A humedad ambiente se observa: (a) una adhesión alta,  $N_{adh} \approx 210nN$ , obtenida a partir del valor límite en el cual  $F_{ss}$  se anula al variar  $N_{cg}$ . (b) debilitamiento cinético logarítmico. **Análisis:** (a) Por un lado, [Opitz et al. \(2005\)](#) consideran que en esta serie dominan los efectos capilares y los esquematizan con la punta sumergida en la capa de agua líquida y con un puente de agua global, generando un elevado valor de  $N_{adh}$ . Remarcamos que  $N_{adh} = 200nN$  es un valor elevado respecto a otras experiencias similares que presentan  $N_{adh} \approx 20nN$ , indicando que posiblemente la punta tenga un radio mayor al reportado. (b) Por otro lado, como plantea [Riedo et al. \(2002\)](#) para sustratos rugosos ( $w_h > 2nm$ ), consideran que el debilitamiento cinético se debe a la formación de múltiples puentes de agua en la región central. Como este sustrato es poco rugoso ( $w_h \approx 0,1nm$ ) debería ocurrir en la región periférica.

**Observación 6.2;  $\{S_b\}$ :** Al disminuir la humedad a valores de  $p_{vap} \in (10^{-7}; 10^{-4})mbar$ , se llega a la región  $S_b$ , donde el espesor de la capa de agua está entre  $0,6$  y  $0,9nm$ , i.e. entre 4 y 6 monocapas de agua. La serie  $S_b$  presenta: (a) una adhesión alta,  $N_{adh} \approx 190nN$ , obtenida a partir del valor límite en el cual  $F_{ss}$  se anula al variar  $N_{cg}$ ; (b)



**Figura 3.10:** Caso 6 Opitz *et al.* (2005). Lo que llamamos series  $\{S_a, S_b, S_c\}$  los autores las llaman  $\{a; b; c\}$  respectivamente.

fortalecimiento cinético logarítmico. **Análisis:** Opitz *et al.* (2002, 2005) interpretan (a) que existe un menisco global formado por una bicapa ordenada de agua. (b) que existen efectos viscosos o de acomodamiento de estructuras de agua.

**Comparación 6.1;  $\{S_b; \text{caso 1}\}$ :** Al comparar los valores de  $F_{ss}$  de Opitz *et al.* (2003) y los presentados en la serie  $S_b$  donde se aumenta y disminuye  $p_{vap}$  respectivamente, se observa una histéresis importante en el rozamiento. Esto refleja que los valores de humedad localmente alrededor de la punta no son controlados unívocamente por la presión de vapor. Cuando el sistema presenta una elevada densidad de agua en el sustrato y en la punta, el proceso de desorción hasta equilibrar con la presión de vapor del ambiente es muy lento. Al aumentar la humedad desde ultra alto vacío, se espera que los tiempos de respuesta para alcanzar el equilibrio sean más cortos.

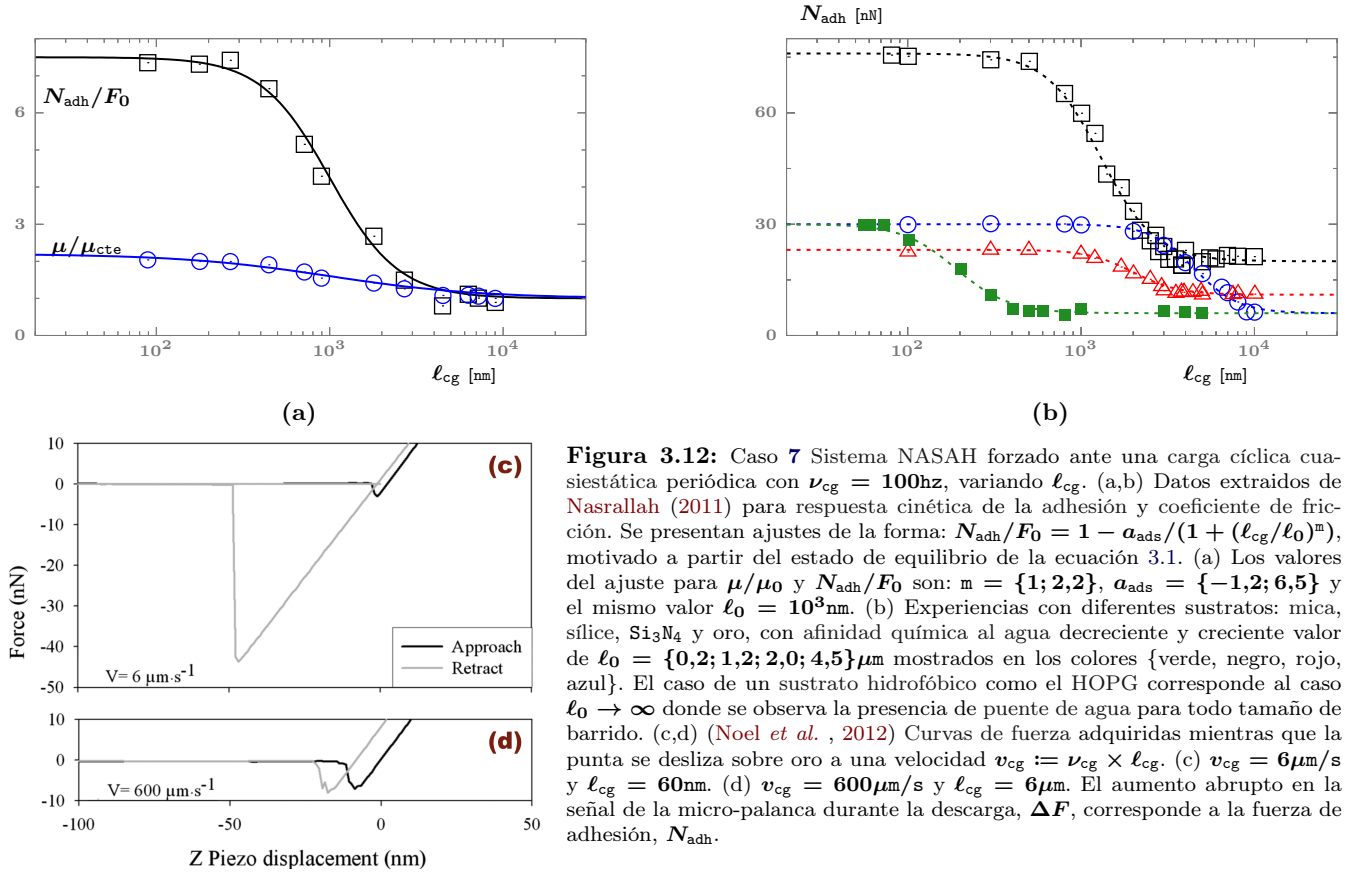
**Comparación 6.2;  $\{S_a; S_b\}$ :** El debilitamiento cinético que presenta la serie  $S_a$ , es como cambiar  $N_{cg}$  de 0 a 100 nN, y es una situación donde la adhesión ya está actuando. Como además las fuerzas de adhesión de las series  $S_a$  y  $S_b$ , son muy similares (e.g. en comparación con la serie  $S_c$ ), concluimos que el origen de una adhesión elevada se encuentra en la serie  $S_b$ , y el mayor grado de humedad que presenta la serie  $S_a$  es el responsable de cambiar la respuesta cinética. Como esperamos que a menor humedad el agua se acumule en la región central y no en la periferia, proponemos que la adhesión se debe a un puente de agua interno de baja densidad comparado con su densidad en la serie  $S_a$ , y de densidad mucho mayor a la que tendría si se llega a la misma  $p_{vap}$  subiendo desde ultra alto vacío (Comp. 6.1). Estos resultados son consistentes con que en la serie  $S_a$ , el debilitamiento cinético surja del crecimiento de un puente de agua en la región periférica. A partir de los casos presentados en la sección 3.2.3, consideramos que si la velocidad se controla manteniendo fijo el tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$  y variando la frecuencia de barrido,  $\nu_{cg}$ , corresponde a un crecimiento polar de un puente de agua. En cambio, si se fija  $\nu_{cg}$  y se varia  $\ell_{cg}$  corresponde a un crecimiento radial de un puente de agua. En contraste, podría ser que exista una condensación local en la región periférica de múltiples meniscos análogo a lo propuesto por Riedo *et al.* (2002).

**Observación 6.3:** Al disminuir la humedad a valores de  $p_{vap} < 10^{-7}$  mbar, se llega a la región  $S_c$  donde no se observa una capa de agua. La serie  $S_c$  presenta: (a) independencia cinética; (b) una adhesión baja,  $N_{adh} \lesssim 30$  nN, obtenida a partir del valor límite en el cual  $F_{ss}$  se anula al variar  $N_{cg}$ ; **Análisis:** Entendemos que la diferencia principal entre el régimen  $S_b$ , respecto al régimen  $S_c$  es simplemente debido a la diferencia en la densidad de agua en la región central. En este sentido, la serie  $S_c$ , debería presentar fortalecimiento cinético al igual que la serie  $S_b$ . Suponemos que este es el caso y lo que Opitz *et al.* (2005) marcan como independencia cinética, en realidad es un fortalecimiento cinético con una pendiente un orden de magnitud menor. Esta forma de entender los resultados concuerda con la observación de que la pendiente de las curvas  $F_{ss}$  vs.  $N_{cg}$  cuando la carga externa es nula ( $N_{cg} = 0$ ) es muy similar en la región  $S_b$  y  $S_c$ .

En síntesis, a menor humedad hay un proceso de anclaje y flujo vinculado al agua que controla la adhesión y al aumentar la humedad se suma otro proceso de anclaje y flujo vinculado al agua que aumenta significativamente el rozamiento y no la adhesión. Además cambia la respuesta cinética del sistema NASAH de fortalecimiento cinético a debilitamiento cinético. Por otro lado, enfatizamos que al aplicar el modelo NASAH centro-periferia a este caso de estudio concluimos que las observaciones son consistentes con la existencia de dos regiones espaciales.

### Caso 7. Efectos de escala y de la afinidad química al agua en curvas de fuerza cinéticas

Analizamos el trabajo de Noel *et al.* (2012) quienes estudian sistemas NASAH con sustratos oxidados de sílice, nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), oro y sustratos atómicamente planos mica, HOPG, con una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Presentan dos series de medición  $\{S_a; S_b\}$  donde reportan la adhesión cinética,  $N_{adh}(v_{cg})$ , i.e. la fuerza externa vertical que se



**Figura 3.12:** Caso 7 Sistema NASAH forzado ante una carga cíclica cuasiestática periódica con  $\nu_{cg} = 100\text{Hz}$ , variando  $l_{cg}$ . (a,b) Datos extraídos de Nasrallah (2011) para respuesta cinética de la adhesión y coeficiente de fricción. Se presentan ajustes de la forma:  $N_{adh}/F_0 = 1 - a_{ads}/(1 + (l_{cg}/\ell_0)^m)$ , motivado a partir del estado de equilibrio de la ecuación 3.1. (a) Los valores del ajuste para  $\mu/\mu_0$  y  $N_{adh}/F_0$  son:  $m = \{1; 2, 2\}$ ,  $a_{ads} = \{-1, 2; 6, 5\}$  y el mismo valor  $\ell_0 = 10^3\text{nm}$ . (b) Experiencias con diferentes sustratos: mica, sílice,  $Si_3N_4$  y oro, con afinidad química al agua decreciente y creciente valor de  $\ell_0 = \{0, 2; 1, 2; 2, 0; 4, 5\}\mu m$  mostrados en los colores {verde, negro, rojo, azul}. El caso de un sustrato hidrofóbico como el HOPG corresponde al caso  $\ell_0 \rightarrow \infty$  donde se observa la presencia de puente de agua para todo tamaño de barrido. (c,d) (Noel et al., 2012) Curvas de fuerza adquiridas mientras que la punta se desliza sobre oro a una velocidad  $v_{cg} := \nu_{cg} \times l_{cg}$ . (c)  $v_{cg} = 6\mu m/s$  y  $l_{cg} = 60\text{nm}$ . (d)  $v_{cg} = 600\mu m/s$  y  $l_{cg} = 6\mu m$ . El aumento abrupto en la señal de la micro-palanca durante la descarga,  $\Delta F$ , corresponde a la fuerza de adhesión,  $N_{adh}$ .

debe aplicar para que la punta pierda contacto con el sustrato durante el deslizamiento de la punta por encima del sustrato a velocidad  $v_{cg}$ .

Este caso muestra: (a) la existencia de agua como adhesivo en la banda TR en sustratos con distinto grado de afinidad química al agua. A medida que se aumenta la hidrofiliidad, el agua ingresada a la banda TR se dispersa más fácilmente por lo que deben realizarse barridos cada vez más pequeños para observar los efectos del agua como adhesivo. (b) que el agua aumenta hasta  $\times 10$  la adhesión y no más de  $\times 3$  el rozamiento. (c) que el puente de agua que se forma tiene una respuesta frágil al ser tensionado en la dirección vertical, i.e. responde como un sólido en contraste con una respuesta dúctil como un fluido. Por otro lado, enfatizamos que a partir de estas mediciones, y considerando que el aumento en la adhesión al disminuir la escala de los deslizamientos,  $l_{cg}$ , se debe a la formación de estructuras de anclaje debido a la presencia de agua, concluimos que los efectos de escala observados en nuestras mediciones (Sec. 3.2.3), se deben a cambios en la cantidad de agua en la banda TR.

### Conclusiones (casos 1:7)

Hemos presentado casos previamente reportados en la literatura que incluyen sistemas NAS con una gran variedad de materiales: HOPG, mica (atómicamente planos) y  $SiO_x$ ,  $Si_3N_4$ , Au, W y Pt (óxidos) e interpretamos su variada fenomenología bajo un mismo marco. A excepción del caso de mica -presuntamente debido a sus propiedades de solubilidad-, los demás sistemas muestran que el rozamiento aumenta con la humedad,<sup>7</sup> i.e. el agua se comporta como un adhesivo anti-deslizante y no como un lubricante. Tradicionalmente, esto se entiende a partir de la formación de puentes capilares que aumentan la adhesión. Nosotros entendemos que se debe a la formación de estructuras de anclaje debido a la presencia de agua por lo que asociamos a la densidad de moléculas de agua con la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{pin}$ . Nos basamos en que a humedades menores a 30 %, las cuentas termodinámicas (Ec. 1.19) predicen capilares de unas pocas moléculas de agua, por lo que estrictamente no son capilares sino que son enlaces o pequeñas cadenas. Además se observa que el agua aumenta el rozamiento incluso en sistemas de vacío con muy poca humedad  $-p_{vap} \sim 10^{-7}\text{mbar}$ , caso 1- donde resulta difícil pensar en grandes condensados.

Por otro lado, al analizar los casos de estudio identificamos los distintos términos de la ley de anclajes com-

<sup>7</sup>Todos los casos presentados presentan una humedad menor a una humedad crítica por encima de la cual esperamos que esta tendencia cambie. La mayor humedad presentada es de 70 %, correspondiente al caso 4, consistente con que es el sistema con mayor rugosidad y por lo tanto puede acumular mayor cantidad de agua sin generar efectos de lubricación.

plementarios con los siguientes procesos de anclaje y flujo vinculados al agua: transporte NAS ( $\nu_{\uparrow}$ ), absorción por deslizamiento ( $\lambda_{\uparrow}$ ), reacciones triboquímicas con el agua como reactivo ( $\nu_{\downarrow}$ ), pérdida de agua por deslizamiento ( $\lambda_{\downarrow}$ ), pérdida de agua por movilidad en el sustrato ( $\nu_{\downarrow}$ ,  $\lambda_{\downarrow}$ ), pérdida de agua por vibración azimutal ( $\nu_{\downarrow}$ ), condensación macroscópica ( $\theta_{\text{pin}} = \theta_{\text{>}}$ ), condensación cristalina ( $\nu_{\uparrow}$ ).

Concluimos que los efectos de la humedad dependen de la cantidad de agua presente en la banda TR en relación con su volumen,  $\Omega_{\text{TR}}$ , el cual aumenta con la rugosidad de las superficies confinantes<sup>8</sup> o con el radio de la punta. Cuanto mayor es  $\Omega_{\text{TR}}$ , mayor es la humedad necesaria para observar los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua. Además, concluimos que cuanto mayor es  $\Omega_{\text{TR}}$  o la humedad, mayor cantidad de procesos de anclaje y flujo vinculados al agua actúan simultáneamente. De hecho interpretamos los resultados de la cinética considerando el modelo NASAH centro-periferia, el cual justifica la existencia de múltiples procesos de anclaje y flujo vinculados al agua debido a la morfología que presenta el sistema NAS.

Por otro lado, notamos que las respuestas cinéticas presentadas son consistentes con una variación logarítmica del rozamiento en tres órdenes de magnitud en la velocidad, como resulta de la ley de anclajes complementarios. En contraste, las respuestas cinéticas presentadas son normalmente interpretadas a partir de la ley de flujo térmico 2D asistido por tensión, la cual no presenta una condición para el rango de velocidades existente entre las saturaciones del rozamiento.

Finalmente notamos la siguiente tendencia general deducida del análisis de los casos {3;4;5} (los cuales presentan condiciones muy diferentes de composición, rugosidad y tamaño de la punta). Por un lado, al comparar dos bandas TR de humedades diferentes pero bajas, la respuesta cinética coincide a alta velocidad pero al disminuir la velocidad aumentan los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua en la banda TR de mayor humedad (e.g. se genera un debilitamiento cinético mas intenso). Por otro lado, al comparar dos bandas TR de humedades diferentes pero mayores que en la comparación anterior, el rozamiento es mayor a alta humedad y los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua a baja humedad aumentan proporcionalmente al aumento de alta humedad.

### 3.2.2. Respuesta dúctil vs. frágil: inestabilidad elasto-plástica regulada por el agua

En esta sección presentamos tres casos de estudio de nuestras mediciones experimentales. Comparamos una respuesta dúctil con una respuesta frágil de la banda TR en sistemas NASAH  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_x$ , representativos de nano-contactos oxidados en un ambiente de agua e hidroxilos. En estos casos, las estructuras de anclaje de la banda TR pueden ser enlaces covalentes  $\text{Si-O-Si}$  o  $\text{Si-OH}$ , enlaces puente hidrógeno así como puentes de agua moleculares. Dependiendo de su tamaño, estas estructuras de anclaje unen la punta y el sustrato en regiones más cercanas o lejanas a los apexes, i.e. las protuberancias que presenta la punta y se encuentran más cerca al sustrato (Figs. 3.4c y 3.5a). Consideramos que una respuesta dúctil corresponde a una ruptura (plástica) temporalmente decorrelacionada de las estructuras de anclaje luego de haberse deformado elásticamente. Cuando el número de estructuras de anclaje es elevado, esto resulta en un desplazamiento macroscópico continuo y suave de la punta relativo al sustrato. Esta es la respuesta típica de sistemas NASAH (Fig. 3.13a). En contraste, una respuesta frágil corresponde a una ruptura simultánea de todas las estructuras<sup>9</sup> resultando en un aumento abrupto en la velocidad relativa entre la punta y el sustrato,  $v$ , que se refleja en una caída abrupta de la señal lateral,  $\Delta F$ . Esta respuesta es poco común en sistemas NASAH (Fig. 3.14). Sin embargo,  $\Delta F$  puede además estar originado en (i) una fuerza estocástica proveniente del ambiente o del sistema de medición, o (ii) cambios abruptos en el protocolo de carga. A continuación presentamos ejemplos de la influencia de fuerzas estocásticas, tanto en situaciones de respuesta dúctil como frágil. También presentamos una situación en la que  $\Delta F$  está exclusivamente originado en deslizamientos abruptos en la banda TR, i.e. una respuesta umbral frágil donde la respuesta frágil se repite durante el deslizamiento. Finalmente presentamos distintas respuestas ante cambios abruptos en el protocolo de carga.

#### Caso 8. Efectos de la normal en las fluctuaciones

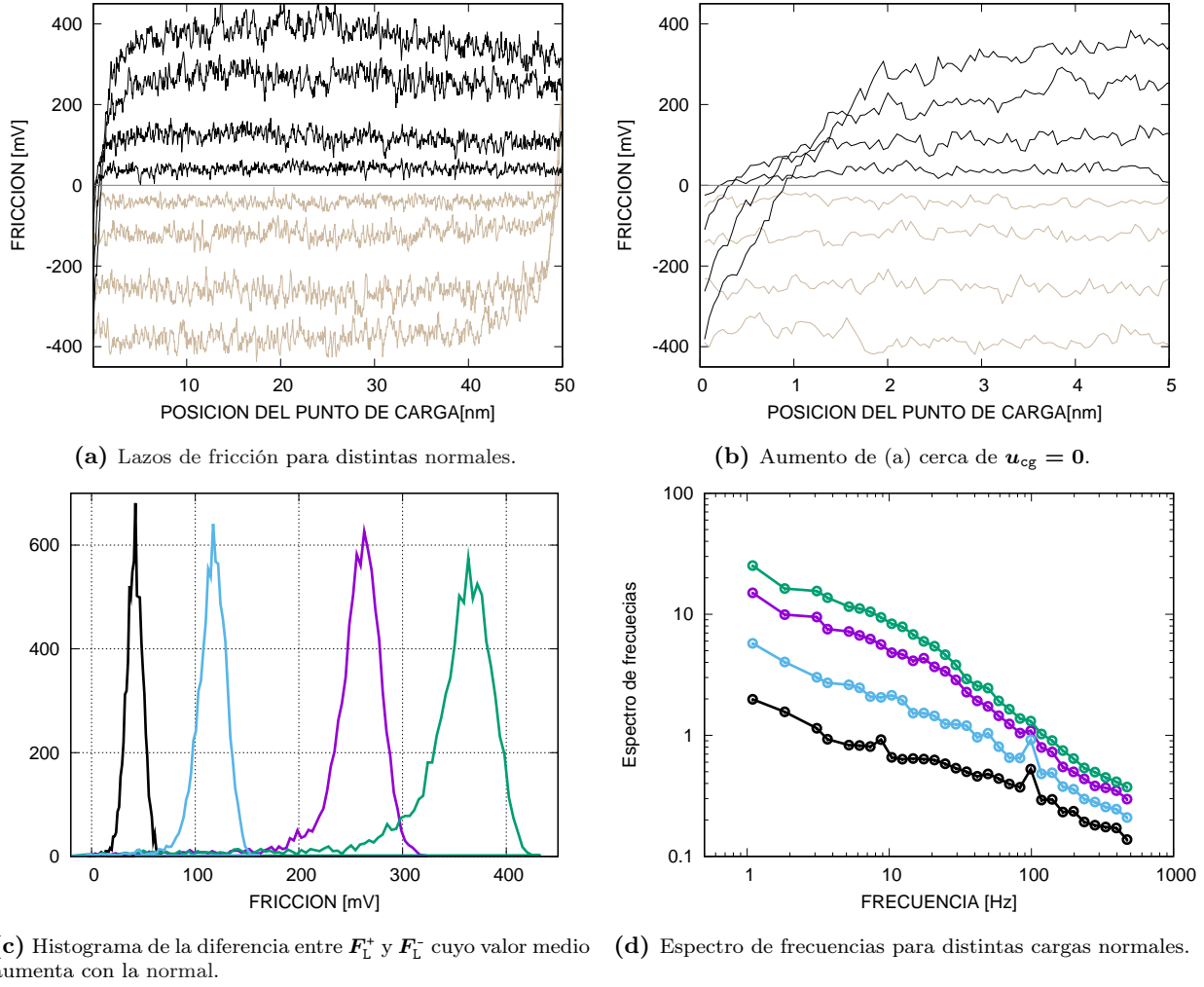
En este caso analizamos una serie de lazos de fricción,  $F_L(u_{cg})$ , aumentando la normal,  $N_{\text{TR}}$ , desde valores menores hasta valores mayores a la fuerza de adhesión. Parámetros:  $\{\ell_{cg} = 50\text{nm}; \nu_{cg} = 0,5\text{hz}\}$ .

**Observación 8.1, Fig. 3.13:** Al aumentar la normal,  $N_{\text{TR}}$ , se observa que: (a) aumenta el rozamiento,  $F_{\text{TR}}$ ; (b) la pendiente de  $F_L(u_{cg})$  en la parte estática no cambia en la descarga,  $k_{\text{ef}}^-$ , y aumenta durante la carga,  $k_{\text{ef}}^+$

<sup>8</sup>En sistema NASAH generalmente se compara la rugosidad del sustrato ya que la rugosidad de la punta se desprecia. Sin embargo, como enfatizamos en el modelo NASAH centro-periferia, la punta también presenta rugosidad subnanométrica que se vuelve relevante si es del mismo orden que la rugosidad del sustrato. En la sección 3.2.3 consideramos también como  $\Omega_{\text{TR}}$  aumenta con la compresión y con el tiempo de deslizamiento.

<sup>9</sup>El esquema descripto corresponde a la dinámica de avalancha presentado en la sección 2.2.





**Figura 3.13:** Caso 8. Mediciones aumentando la normal,  $N_{TR}$ , fijando  $\ell_{cg} = 50\text{nm}$  y  $\nu_{cg} = 0,5\text{hz}$ . (d) Las fluctuaciones son mayores a normales bajas. Se las caracteriza calculando la transformada de Fourier y midiendo la pendiente en escala logarítmica m:  $\mathcal{S}(\nu) \sim |\nu|^{-m}$ .

(Fig. 3.13b);<sup>10</sup> (c) aumenta la dispersión de  $F_{TR}$ . **Análisis:** (a) Consideramos que al aumentar  $N_{TR}$  aumenta el número de estructuras de anclaje,  $n_{pin}$ , y por ende el rozamiento. En la sección 3.2.3 analizamos  $F_{TR}$  vs.  $v_{cg}$  y vemos que  $n_{pin}$  tiene dos contribuciones diferentes asociadas al contacto de los apices y a estructuras formadas por el agua. En los casos 11 y 12 vemos que si  $\ell_{cg} = 50\text{nm}$ , resulta importante analizar un aumento en el volumen de la banda TR al aumentar la compresión. Esto posibilita la acumulación de agua y estructuras asociadas que aumentan el rozamiento. (b) La pendiente de  $F_L(u)$  representa la rigidez efectiva  $k_{ef}^{-1} := k_{cg}^{-1} + k_{TR}^{-1}$ , definida al considerar dos resortes en serie, el de la carga externa,  $k_{cg}$ , y el de la banda TR,  $k_{TR}$ . Como existe una clara diferencia entre  $k_{ef}^+$  y  $k_{ef}^-$  entendemos que estamos en una situación como la que se mostró en el caso 2 donde existe un condensado de agua con propiedades sólidas que controla  $k_{TR}$ . Consideramos que al aumentar  $N_{TR}$ , aumenta la rigidez del condensado. Esto puede resultar contraintuitivo si tenemos en cuenta que la cantidad de agua aumenta al aumentar  $N_{TR}$  (casos 11 y 12) ya que se espera que un condensado más grande sea menos rígido. Este es el caso de un condensado que aumenta su volumen isotrópicamente o en la dirección perpendicular al plano de contacto. Sin embargo, a partir del modelo NASAH centro-periferia podemos pensar que el condensado responsable de la rigidez observada se encuentra en la región central. Parte del agua que aumenta el rozamiento se encuentra en la región periférica sin contribuir a la rigidez y parte del agua ingresa a la región central cuya altura prácticamente no cambia con  $N_{TR}$ ; i.e. el condensado rígido crece paralelo al plano de contacto debido a un aumento del área de la región central con  $N_{TR}$ . A compresión suficientemente alta  $k_{ef}^+$  llega al valor de la rigidez de la carga externa,  $k_{cg}$ , el cual coincide con el valor en la descarga,  $k_{ef}^-$ . (c) Si consideramos que la dinámica se debe a la formación y ruptura de estructuras de anclaje, entonces entendemos que un aumento en la dispersión de  $F_{TR}$  representa un aumento de la cantidad de estructuras de anclaje que se forman

<sup>10</sup>Esto se observa en el detalle de la figura 3.13b. En ese caso la región de descarga se refiere a la región entre  $u_{cg} = 0$  y el valor de  $u_{cg}$  para el cual  $F_L^+$  se anula, i.e. cuando la micropalanca cambia el sentido de movimiento. Al seguir aumentando  $F_L^+$  comienza la región de carga donde la tensión lateral presenta el sentido opuesto al que tenía en  $u_{cg} = 0$ .

o rompen simultáneamente, e.g. puede deberse a que aumentan las correlaciones entre las estructuras de anclaje al aumentar  $N_{TR}$ . En concordancia, [Sirghi \(2003\)](#) observa que las fluctuaciones de una punta hidrofílica en un sustrato de  $SiO_x$  aumentan a fricciones mayores, donde cambia el valor de rozamiento cambiando la humedad ambiente.

**Observación 8.2, Fig. 3.13:** (a) Para todas las normales se observa que el espectro de frecuencias de la señal es una ley de potencias,  $1/\nu^m$ . (b) Al aumentar  $N_{TR}$ , aumenta tanto la intensidad del ruido como su exponente  $m$ . **Análisis:**(a) El ruido  $1/\nu$  puede ser modelado con una componente compleja de la rigidez, lo cual se conoce como disipación viscoelástica o estructural [Paolino & Bellon \(2009\)](#), por lo que es consistente con la existencia de una estructura interna en la banda TR. [Labuda et al. \(2011, 2012\)](#) realizan un análisis detallado de las fuentes de ruido en un SPM, identificando por ejemplo picos característicos de la electrónica como el de **100hz** que se observa a compresión baja. El hecho de que las altas frecuencias tengan menor intensidad que las frecuencias bajas permite observar los aumentos y caídas correlacionadas en  $F_L$ . Este espectro es llamado ruido rosa en contraste con un ruido blanco donde el espectro es constante para todas las frecuencias. Si bien los modelos utilizados para describir los efectos temporales rápidos consideran la existencia de ruido blanco como fuente de fuerzas estocásticas que facilitan la formación y ruptura de estructuras de anclaje, queda pendiente su análisis en el caso de ruido rosa. (b) Al aumentar la normal aumenta la pendiente de  $F_L(u_{cg})$ , la cual representa la rigidez efectiva,  $k_{ef}$ . Esto permite sensar fluctuaciones de menor amplitud que no se logran sensar a menores normales, de manera que aumenta la intensidad del ruido observado. No sabemos como interpretar el aumento de  $m$  con  $N_{TR}$ .

Finalmente notamos que este caso muestra que cuando la frecuencia de los cambios abruptos aumenta (generalmente llamados fluctuaciones), no es sencillo distinguir entre cambios originados en la banda TR y aquellos originados en el sistema de medición.

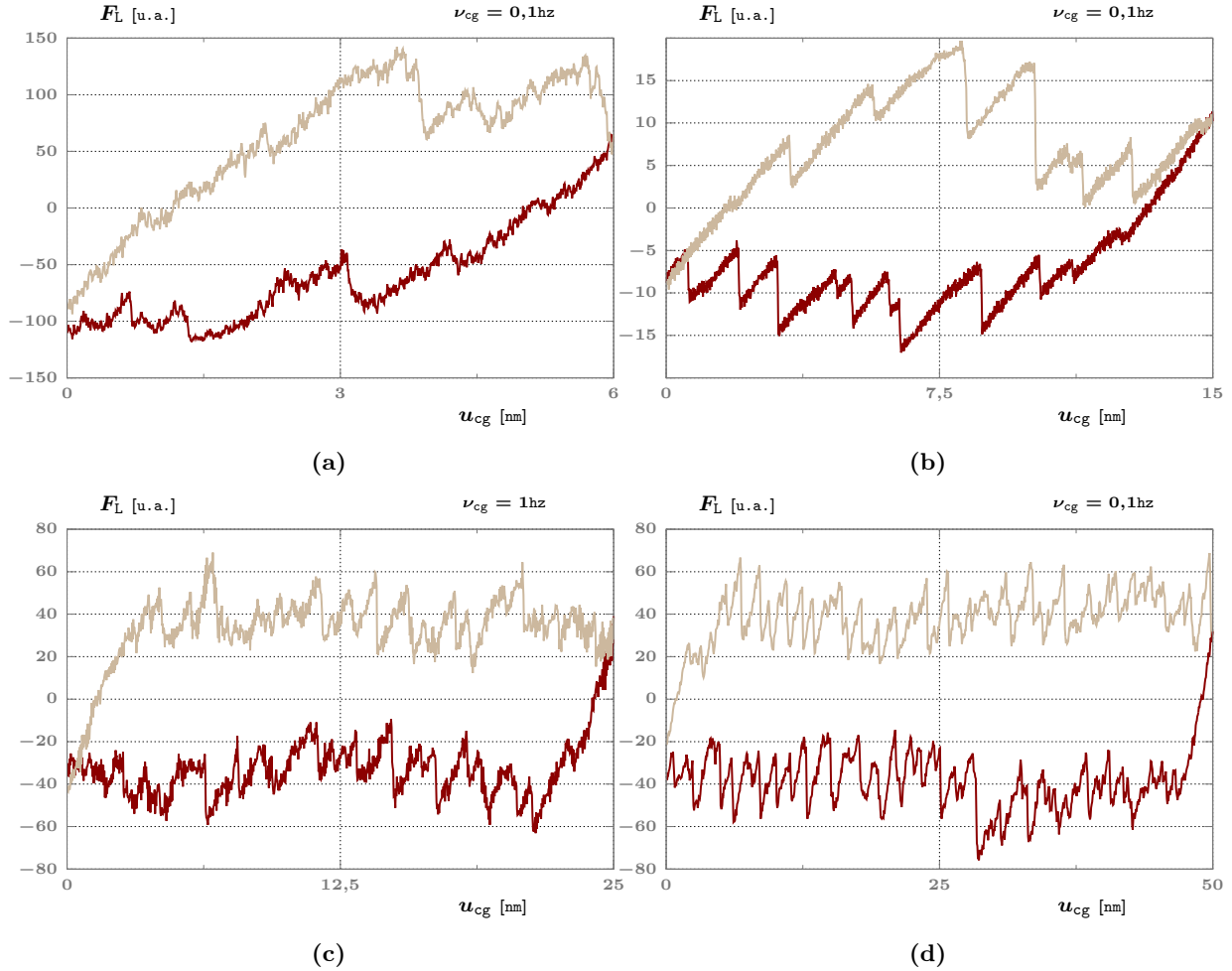
### Caso 9. Ciclos de respuesta umbral frágil (RUF) dispersivos en escala nanométrica

En este caso analizamos la forma de una serie de lazos de fricción,  $F_L(u_{cg})$ , con puntas y sustratos diferentes, con una normal mayor a la adhesión y una frecuencia de barrido menor a **1hz**.

**Observación 9.1, Fig. 3.14:** La señal lateral  $F_L$  presenta caídas abruptas de magnitud  $\Delta F$  luego de que la carga externa avance una distancia  $\Delta u_{cg}$  y la punta se deslice  $\Delta u$ . Las caídas se repiten de forma aleatoria de manera que existe una distribución de valores de  $\Delta F$  y  $\Delta u$ ; sin embargo el cociente entre ellos permanece constante. **Análisis:** A partir del trabajo de [Craciun et al. \(2016\)](#), entendemos que es una dinámica general de sistemas NAS oxidados deslizándose sobre un sustrato de rugosidad nanométrica en condiciones de ultra alto vacío. Consideramos que su explicación se aplica a nuestro caso. El modelo de [Craciun et al. \(2016\)](#) considera la existencia de un potencial efectivo debido a la adhesión física (o dispersiva) entre la punta y el sustrato. El potencial tiene una escala de longitud que puede variar desde atómica hasta nanométrica<sup>11</sup> debido a la rugosidad nanométrica que presentan la punta (Fig. 3.4c) y el sustrato. Como resultado de la aleatoriedad de la rugosidad, se obtienen ciclos RUF estocásticos con tamaño de saltos aleatorios. Suponiendo que la deformación elástica máxima de las estructuras de anclaje -antes de llegar a su umbral plástico o de ruptura- es mucho menor que la distancia de los saltos observados concluimos que los deslizamientos abruptos involucran a todas las estructuras de anclaje. Por otro lado, entendemos que el cociente  $\Delta F/\Delta u$  muestra la rigidez efectiva,  $k_{ef}$ , que en este caso corresponde únicamente a la rigidez de la carga externa,  $k_{cg}$ . Esto se debe a que pensamos que la rigidez efectiva presenta dos componentes en serie,  $k_{ef}^{-1} = k_{cg}^{-1} + k_{TR}^{-1}$ , donde la rigidez de la banda TR,  $k_{TR}$ , no afecta por ser mucho mayor que  $k_{cg}$ .

**Observación 9.2:** Los ciclos RUF en escala nanométrica son una respuesta atípica de nuestros sistemas NASAH. No los hemos podido controlar sino que observamos esporádicamente. **Análisis:** [Craciun et al. \(2016\)](#) observan dicha dinámica en ultra alto vacío y comentan que es inhibida a humedad finita por lo que entendemos que la presencia/ausencia de agua y su movilidad dentro de la banda TR afecta la fragilidad de la misma. [Craciun et al. \(2016\)](#) consideran que las estructuras de anclaje responsable de los ciclos RUF son las zonas de contacto que forman los apices con el sustrato. Según el modelo NASAH centro-periferia se encuentran en la región central. Interpretamos que la presencia de agua en la región central disminuye las correlaciones entre los apices de manera que cada uno avanza de forma independiente. En este sentido, esperamos que sustratos hidrofílicos favorezcan la observación de ciclos RUF nanométrico dado que la movilidad del agua aumenta y evita que se acumule agua en la banda TR como ocurre en sustratos hidrofóbicos (casos **1** y **2**). Por este y otros motivos comentados a continuación, consideramos

<sup>11</sup>Es común, (e.g. [Zamora et al. , 2004](#); [Gueye et al. , 2015](#)), que al referirse a los ciclos RUF en escala nanométrica, ya sea asistido térmicamente o no, asumen un ciclo RUF inducido por el potencial periódico atómico -que es la mayoría de los casos reportados (e.g. Fig. 3.7)- el cual presenta saltos regulares en escala atómica,  $\ell_{atom}$ , y excepcionalmente pueden llegar a ser de unas tres distancias intermoleculares. Sin embargo, este tipo de ciclos RUF es claramente diferente debido a que la distancia desplazada en un deslizamiento abrupto llega hasta unos  $5nm \gtrsim 10 \times \ell_{atom}$ .



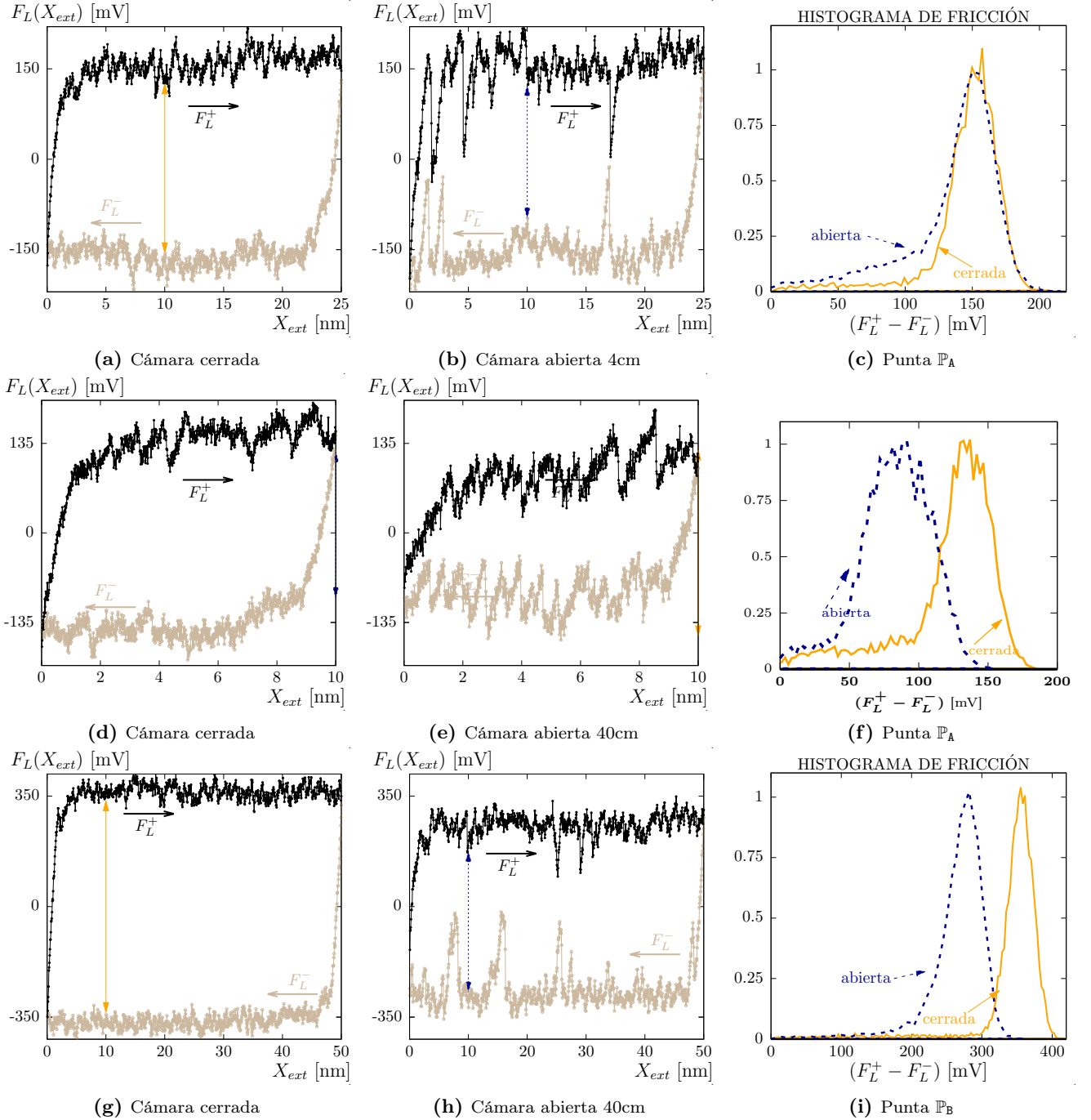
**Figura 3.14:** Deflexión lateral de la micropalanca,  $F_L$ , en función de la posición del punto de carga,  $u_{cg}$ , mostrando curvas típicas de ciclos RUF en lazos de fricción para distintos tamaños de barrido,  $l_{cg}$ .

que parte de la región central eventualmente se puede secar por más que el ambiente sea húmedo de manera de manifestar una respuesta umbral frágil.

**Observación 9.3:** La respuesta umbral frágil desaparece, i.e.  $\Delta F \rightarrow 0$ , (a) al disminuir la compresión; (b) al aumentar la frecuencia de barrido  $\nu_{cg}$ ; (c) luego de un tiempo de contacto de al menos unos minutos. **Análisis:** (a) Entendemos que cuando se disminuye la compresión, la altura media de la región central aumenta por lo que la absorción de las moléculas de agua a dicha región es más fácil. Esto es consistente con que observamos fortalecimiento cinético sin efectos de escala tanto en situación de humedad elevada (caso 13) como a baja compresión y tiempo de deslizamiento cortos (caso 14). (b) Esta observación es consistente con el caso 11 donde al analizar los efectos de escala proponemos que  $\nu_{cg}$  aumenta la frecuencia del transporte NAS, i.e. en el caso del modelo de anclajes complementarios  $\nu_{\uparrow}$  es una función creciente de  $\nu_{cg}$ :  $\nu_{\uparrow} = \mathcal{G}_{\uparrow}(\nu_{cg})$ . Esto implica que a menor frecuencia menor agua absorbida por unidad de tiempo favoreciendo una banda TR seca y por ende ciclos RUF dispersivos. (c) Al establecer contacto, suponemos que la banda TR inicial presenta poca agua. A medida que aumenta el tiempo de contacto el agua puede ingresar en la región central y eventualmente inhibir la respuesta umbral frágil.

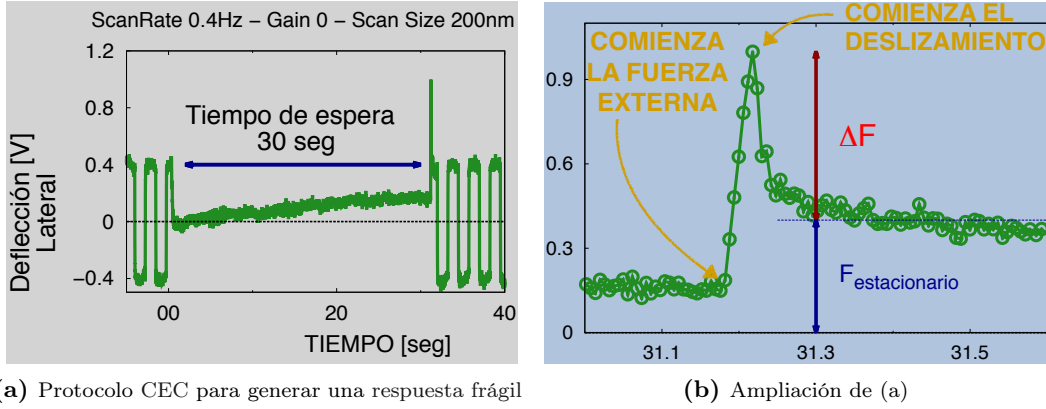
**Observación 9.4, Fig. 3.15:** Al abrir la cámara de aislación sonora que presenta el equipo,<sup>12</sup> se favorece una respuesta umbral frágil. **Análisis:** Si consideramos que al quitar la aislación sonora aumenta la amplitud de las vibraciones mecánicas que presenta el sistema de medición -que se transfieren a la punta y son medidas en el espectro de frecuencias de la señal lateral- entendemos que dicho cambio aumenta la vibración azimutal, facilitando la existencia de una respuesta umbral frágil al aumentar la cantidad de agua expulsada de la banda TR. En el modelo de anclajes complementarios, este proceso está asociado con la frecuencia  $\nu_{\downarrow}$ .

<sup>12</sup>A menos que expresemos lo contrario, en esta tesis presentamos resultados con la cámara de aislación sonora cerrada.



**Figura 3.15:** (a,b) Lazos de fricción donde se muestra que al abrir la cámara de aislación se favorecen los deslizamientos abruptos de una respuesta umbral frágil. Las flechas dobles verticales indican la diferencia de la señal hacia la derecha  $F_L^+$  y hacia la izquierda  $F_L^-$  para una posición del piezoeléctrico  $u_{cg} = 10\text{nm}$ . (c) Histogramas de rozamiento  $(F_L^+ - F_L^-)$  sobre 7 lazos de fricción bajo las condiciones presentadas en (a) y (b). Al abrir la cámara de aislación se conserva el valor medio y aparece una cola a eventos pequeños debido a los grandes deslizamientos que tienen lugar luego de superar la carga umbral. En (f) e (i) se observa que el valor medio disminuye al abrir la cámara y al aumentar la respuesta umbral frágil, consistente con la idea de que los ciclos RUF se desarrollan cuando hay menos agua, ya que otra tendencia observada es que el agua aumenta el rozamiento de sistemas NASAH. (a-f) Punta  $P_A$   $N_{TR}/N_{adh} = 1,3$ . (g-i) Punta  $P_B$   $N_{TR}/N_{adh} = 1,2$ . En todos los casos  $\nu_{cg} = 0,1\text{Hz}$ .

Concluimos que el agua en la banda TR inhibe una respuesta umbral frágil dispersiva en sistemas NASAH oxidados, favoreciendo una respuesta suave y dúctil de la banda TR a cargas externas. En este sentido, podemos decir que si bien el agua aumenta el rozamiento y adhesión, actúa como un lubricante en escala nanométrica. Por lo tanto, las condiciones que disminuyan la cantidad de agua, especialmente en la región central van a favorecer una respuesta frágil de la banda TR; e.g. tiempo de deslizamiento cortos, compresión elevada, afinidad química al agua elevada o frecuencia de barrido baja. Finalmente enfatizamos que no hemos encontrado reportes de esta dinámica en ambientes húmedos, solo Craciun *et al.* (2016) en ultra alto vacío.



**Figura 3.16:** Respuesta típica de un sistema NASAH ante un protocolo de carga-espera-carga (CEC) como el estudiado en el caso 10.

### Caso 10. Carga-Espera-Carga (CEC), efecto del tiempo de espera y velocidad de carga

Primero se realizaron dos series de CEC,  $\{S_a; S_b\}$ , con un proceso de ‘limpieza’ in-situ del contacto entre medio. Las series de CEC se realizaron con una velocidad de carga  $v_{cg} = 1,6 \text{ nm/s}$  y una carga normal constante del orden de la fuerza de adhesión,  $N_{TR} \approx N_{adh}$ . En cada serie se variaron los tiempos de espera, primero  $t_{esp} = \{5; 20; 100\} \text{ s}$  y luego  $t_{esp} = \{2; 1; 0,5; 200\} \text{ s}$ . Al finalizar la primer serie el proceso de ‘limpieza’ consistió en aplicar una carga cíclica cuasiestática a  $\nu_{cg} = 0,2 \text{ hz}$  con un barrido característico  $\ell_{cg} = 20 \text{ nm}$  durante unos 4 minutos. En simultáneo, se aumentó temporalmente la carga vertical para luego volver a las condiciones iniciales y continuar el protocolo con la segunda serie.

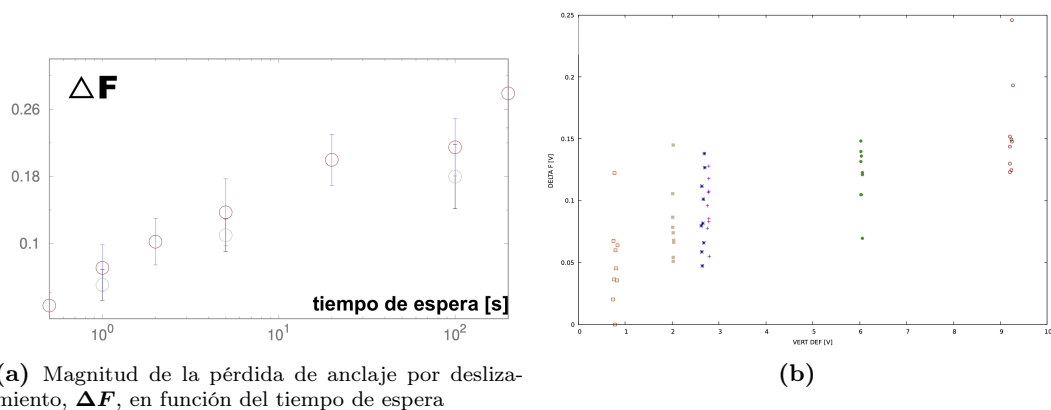
**Observación 10.1:** En ambas series, la diferencia entre el umbral de fricción estática y el valor cinético,  $\Delta F := F_{pin}^{th} - F_{ss}(v_{cg})$  aumenta con  $t_{esp}$  si  $t_{esp} \lesssim 20 \text{ s}$ . Si  $t_{esp} \gtrsim 20 \text{ s}$ : (a) en la serie  $S_a$ ,  $\Delta F$  satura; (b) en la serie  $S_b$ ,  $\Delta F$  aumenta respecto a  $\{S_a\}$ , acercándose a la recta  $\Delta F \sim \log(t_{esp})$  definida por los valores a  $t_{esp}$  chicos.

**Análisis:** Interpretamos que la existencia de una respuesta frágil, i.e.  $\Delta F > 0$ , se debe a que la cantidad de agua, caracterizada por  $\theta_{pin}$ , es mayor en el arranque al final de la espera que durante el deslizamiento final. Esto implica que la cantidad de estructuras de anclaje aumenta durante la espera. Asumiendo que durante las etapas cinéticas el sistema alcanza el equilibrio, la cantidad de estructuras de anclaje está dada por su densidad en equilibrio,  $\theta_{ss}(v_{cg})$ . Como el deslizamiento durante el tiempo de espera es despreciable -dado que  $v_{cg} = 0$  y por tanto  $v \rightarrow 0$ -, si  $\theta_{pin}$  aumenta durante la espera es porque  $\theta_{ss}(0) > \theta_{ss}(v_{cg})$ , i.e. el equilibrio presenta debilitamiento cinético. Durante la espera, solo contribuyen a cambiar  $\theta_{pin}$  los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que dependan explícitamente del tiempo. En el modelo de anclajes complementarios, estos procesos están caracterizados por las frecuencias  $\nu_{\uparrow}$  y  $\nu_{\downarrow}$  asociadas a reacciones triboquímicas, transporte NAS o expulsión por vibración azimutal:  $d\theta_{pin} = \nu_{\uparrow} (\theta_{>} - \theta_{pin}) dt - \nu_{\downarrow} \theta_{pin} dt$ ; (a) El volumen total disponible,  $\Omega_{TR}$ , para el desarrollo de procesos de anclaje no afecta el desarrollo de dichos procesos a tiempos cortos, i.e. cuando ocurren en una pequeña fracción del mismo ( $t_{esp} < 20 \text{ s}$ ). Por el contrario, a tiempos suficientemente largos, puede existir una saturación debido a que la densidad de estructuras de anclaje alcanzó su valor de saturación, i.e.  $\theta_{pin} = \theta_{ss}(0) := \theta_{>} \nu_{\uparrow} / (\nu_{\uparrow} + \nu_{\downarrow})$ . (b) Si consideramos  $\nu_{\uparrow} \gg \nu_{\downarrow}$ ,  $\theta_{pin} \propto +\log(t)$  cuando el proceso asociado al anclaje temporal es un proceso de activación con una distribución de barreras de energía suficientemente ancha, i.e.  $\nu_{\uparrow} \propto \exp(-\delta\mathcal{E}_{pin}/k_b T)$  con  $\delta\mathcal{E}_{pin} \in (\delta\mathcal{E}_{<} : \delta\mathcal{E}_{>})$  Capozza & Urbakh (2012); Snieder *et al.* (2017). Li *et al.* (2011) también obtienen  $\Delta F \propto \log(t)$  en el mismo sistema y al comparar los resultados con un sustrato de HOPG concluyen que está originado en reacciones químicas específicas del sílice y los hidroxilos del sustrato, por lo que la densidad máxima de estructuras de anclaje estaría representada en este caso por la densidad de hidroxilos,  $\theta_{>} \leftarrow \theta_{OH}$ . Este análisis es consistente con los resultados de Chen *et al.* (2006), presentados en el caso 5, donde en el mismo sistema muestran que la densidad de hidroxilos debe ser suficientemente alta para observar debilitamiento cinético. Al considerar  $\theta_{>} \leftarrow \theta_{OH}$ , podemos entender que si el proceso de limpieza hidroxila la superficie de la punta entonces aumenta  $\theta_{>}$ , evitando observar una saturación.

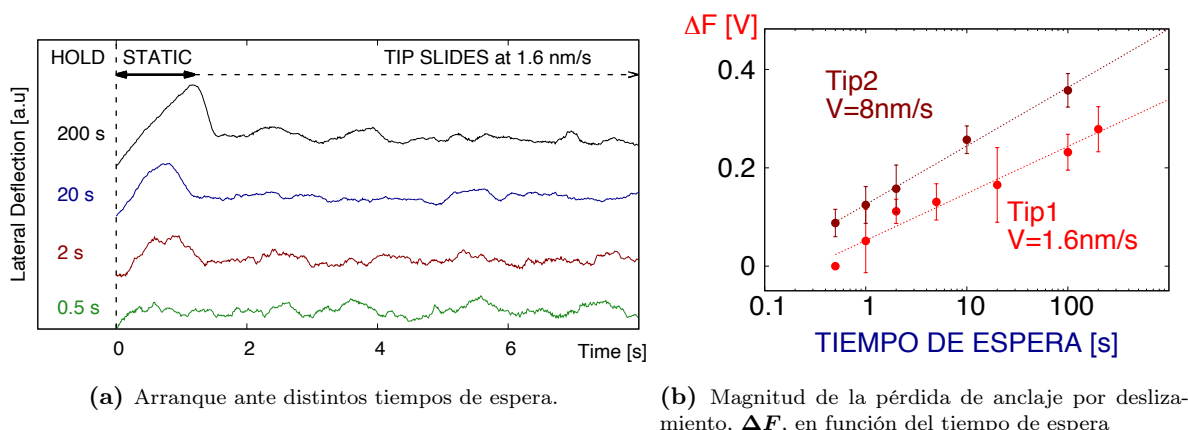
Luego se realizó una serie de CEC manteniendo fijo el tiempo de espera,  $t_{esp} = 10 \text{ s}$ , y aumentando la velocidad de la carga externa entre  $0,16 \text{ nm/s}$  y  $8 \text{ nm/s}$ .

**Observación 10.2:** La diferencia entre el umbral de fricción estática y el valor cinético,  $\Delta F := F_{pin}^{th} - F_{ss}(v_{cg})$ : (a) aumenta con  $v_{cg}$  en un rango de velocidades entre  $v_{cg}^< = 0,32 \text{ nm/s}$  y  $v_{cg}^> = 8 \text{ nm/s}$ . (b) se anula si se fuerza al





**Figura 3.17:** Resultados obtenidos con un protocolo CEC. (a) Caso **10**.  $S_a$  corresponde a los círculos verdes.  $S_b$  corresponde a los círculos rojos. Caída de la señal lateral al comenzar el deslizamiento,  $\Delta F$ , en función del tiempo de espera,  $t_{\text{esp}}$ . La velocidad de carga está fija,  $v_{\text{cg}} = 1,6\text{nm/s}$ . (b) Se toma  $t_{\text{esp}} = 5\text{s}$ . Se grafica  $\Delta F$  en función de la deflexión vertical. Se puede observar la gran dispersión obtenida en los resultados. Sin embargo, hay una clara tendencia de que  $\Delta F$  aumenta con la compresión.

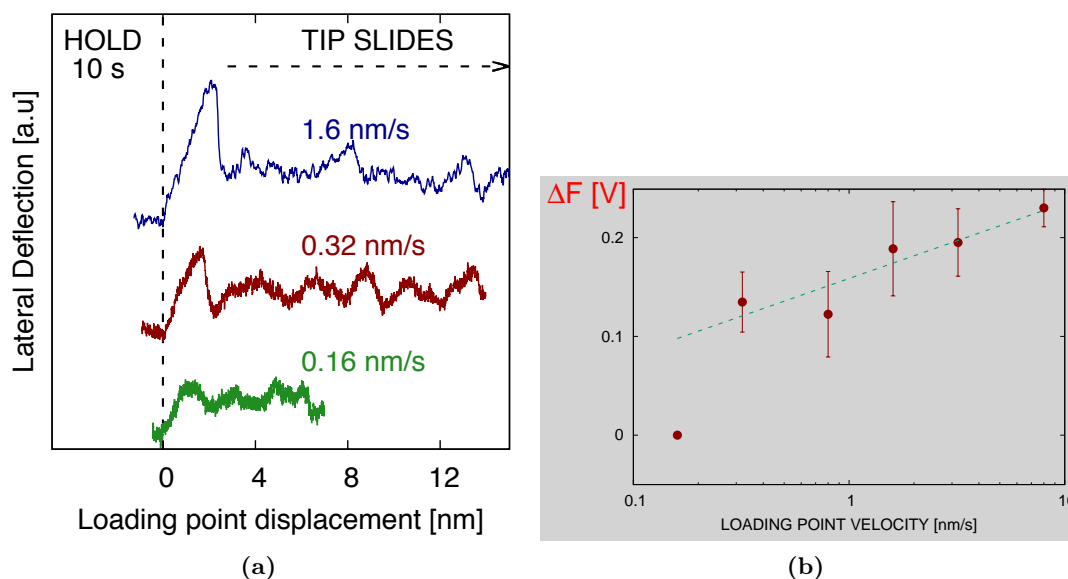


**Figura 3.18:** Caso **10** Resultados obtenidos con un protocolo CEC para distintos tiempo de espera,  $t_{\text{esp}}$ . (a) Deflexión lateral del cantilever,  $F_L$ , en función de la posición del punto de carga,  $u_{\text{cg}}$ . La velocidad de carga está fija,  $v_{\text{cg}} = 1,6\text{nm/s}$ . (b) Caída de la señal lateral al comenzar el deslizamiento,  $\Delta F$ , en función de  $t_{\text{esp}}$  para dos puntas diferentes con similar fuerza normal; una con  $v_{\text{cg}} = 1,6\text{nm/s}$  y otra con  $v_{\text{cg}} = 8\text{nm/s}$

sistema suficientemente lento ( $v_{\text{cg}} < v_{\text{cg}}^c$ ), i.e no existe un pico de rozamiento estático. **Análisis:** Interpretamos que la física detrás de estas observaciones es la misma que la desarrollada en el análisis **10.1**, donde concluimos que si  $\Delta F > 0 \Rightarrow \theta_{\text{ss}}(0) > \theta_{\text{ss}}(v_{\text{cg}})$ , i.e.  $\theta_{\text{ss}}(v_{\text{cg}})$  presenta debilitamiento cinético.<sup>13</sup> De esta manera entendemos que: (a) cuanto más rápida es  $v_{\text{cg}}$ , menor es la condición inicial  $\theta_{\text{ss}}(v_{\text{cg}})$  y mayor es el aumento de  $\theta_{\text{pin}}$  durante la espera dado por  $d\theta_{\text{pin}} = \nu_{\uparrow} (\theta_{\text{g}} - \theta_{\text{pin}}) dt - \nu_{\downarrow} \theta_{\text{pin}} dt$ ;

En síntesis, hemos reproducido los resultados presentados por Li *et al.* (2011) donde se observa que  $\Delta F \propto \log(t_{\text{esp}})$  y los entendemos en base a un aumento de  $\theta_{\text{pin}}$  durante la fase de espera. Además, mostramos que si no se realiza un deslizamiento previo  $\Delta F$  satura a menores valores de  $t_{\text{esp}}$ , consistente con las simulaciones de Liu & Szlufarska (2012). Entendemos que dicho deslizamiento previo, el cual Li *et al.* (2011) asocian a un proceso de limpieza, consiste en realidad en un proceso de hidroxilación de la región central de la banda TR. Consistente con Li *et al.* (2011) y con el caso **1**, observamos que este proceso de hidroxilación es un proceso lento con un tiempo de latencia mayor al segundo,  $\tau_c > 1 \times \text{s}$ . Por otro lado, complementamos estas mediciones con la dependencia de  $\Delta F$  vs.  $v_{\text{cg}}$ , donde  $\Delta F$  se anula abruptamente a  $v_{\text{cg}}$  suficientemente chica, reflejando también efectos de saturación de  $\theta_{\text{pin}}$ . Finalmente enfatizamos que apoyados en los resultados de Li *et al.* (2011); Tian *et al.* (2018) y en el caso **5**, este caso muestra que existe un proceso de anclaje y flujo vinculado al agua con un tiempo de latencia del orden del segundo asociado con la composición química de la superficie (presencia de hidroxilos) el cual es un proceso de activación y favorece una respuesta frágil al arrancar el deslizamiento de la banda TR.

<sup>13</sup>Notar que esta interpretación es opuesta a la propuesta por Baumberger *et al.* (1999) para los resultados en sistemas milimétricos modelo, quienes consideran que un aumento de  $\Delta F$  con  $v_{\text{cg}}$  esta originado en un término fortalecimiento cinético de las ecuaciones constitutivas E&V.



**Figura 3.19:** Caso 10 Resultados obtenidos con un protocolo CEC para distintas velocidades de carga y un tiempo de espera fijo de 10s. (a) Deflexión lateral del cantilever en función de la posición del punto de carga. (b) Diferencia entre el umbral de rozamiento estático y el rozamiento cinético en función de la velocidad de carga.

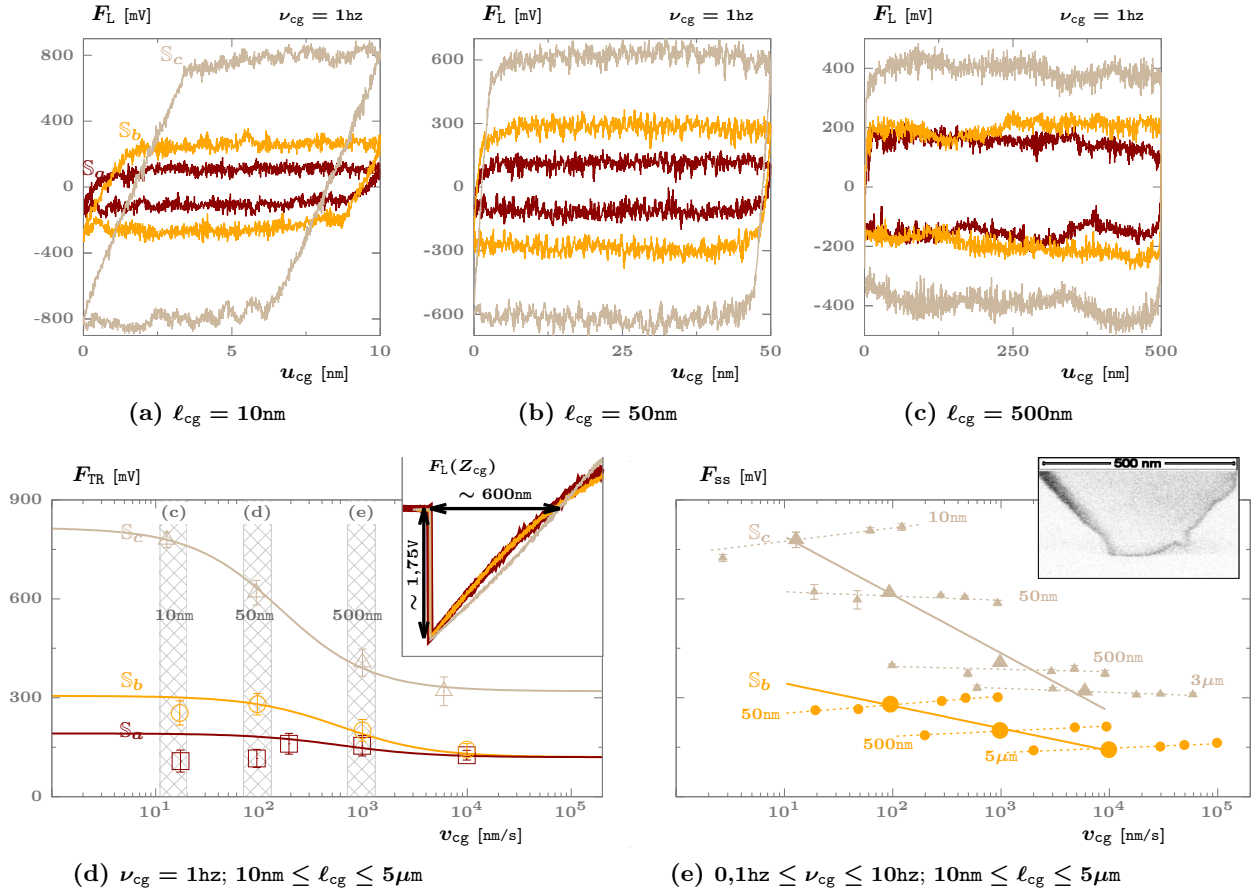
### Conclusiones (casos 8:10)

La interpretación de los casos presentados y de las referencias citadas son consistentes con que el agua actúa como un confinado TR adhesivo y anti-deslizante, i.e. aumenta la resistencia a la extensión y al corte de la banda TR. Por un lado, encontramos que favorece una respuesta dúctil de la misma. Al mismo tiempo, es necesaria para las reacciones químicas responsables de un arranque frágil. Debido a la ubicuidad del agua en sistemas NASAH, lo más común es que los lazos de fricción donde la punta se desliza a una velocidad  $v_{cg}$  bajo una carga cíclica cuasiestática no presenten una respuesta umbral frágil, ni en situaciones de arranque ni en una dinámica cíclica. Sin embargo, al realizar numerosas experiencias, se ha logrado observar situaciones en las que sí existe un umbral característico de una respuesta frágil de la banda TR, tanto en situaciones cinéticas como estáticas. Por un lado observamos una respuesta umbral frágil originada en una adhesión física de múltiples apices, siempre y cuando su densidad sea suficientemente baja; esto se logra al aumentar la compresión, disminuyendo la frecuencia de barrido o aumentando el ruido mecánico. Interpretamos que estos protocolos disminuyen la cantidad de agua presente en la región central de la banda TR. Por otro lado, observamos un arranque frágil originado en la formación de enlaces covalentes favorecido por la existencia de hidroxilos en las superficies. A menos de que exista un tratamiento químico específico, en los óxidos, los hidroxilos aumentan en presencia de agua.

La descripción simultánea de todos estos fenómenos necesita el uso de más de una variable de estado, representativa de distintas densidades de estructuras de anclaje; e.g. la densidad de hidroxilos,  $\theta_{OH}$ , de apices,  $\theta_{apx}$ , y del agua,  $\theta_{H2O}$ . Los fenómenos de saturación y temporales observados son consistentes con una reestructuración en la banda TR, i.e. con un cambio en la distribución espacial de dichas densidades asociado a la movilidad de las estructuras de anclaje debido a la morfología del sistema NAS. Al considerar que el agua presenta la mayor movilidad en base al modelo NASAH centro-periferia, concluimos que los barridos de limpieza o un aumento en la compresión tienen el efecto de la expulsión de las moléculas de agua del centro hacia la periferia, disminuyendo la densidad de estructura de anclaje en la región central y facilitando una respuesta frágil si las demás condiciones lo permiten.

### 3.2.3. Procesos de anclaje y flujo: efectos de la escala de deslizamiento

En esta sección presentamos los resultados obtenidos en nanocontactos de sílice, que a excepción del caso 13, fueron obtenidos en condiciones ambientales normales, i.e. humedad entre 30 y 60 % y temperatura ambiente alrededor de 20°C. El sistema NASAH estudiado, representativo de sistemas oxidados, presenta una respuesta cinética no trivial altamente influenciada por la compresión,  $N_{TR}$ , y el tiempo de deslizamiento,  $t_{des}$ . Analizamos los resultados en términos de los efectos de  $N_{TR}$  y  $t_{des}$  sobre distintos procesos de anclaje y flujo vinculados al agua y cambios en la morfología de la punta.

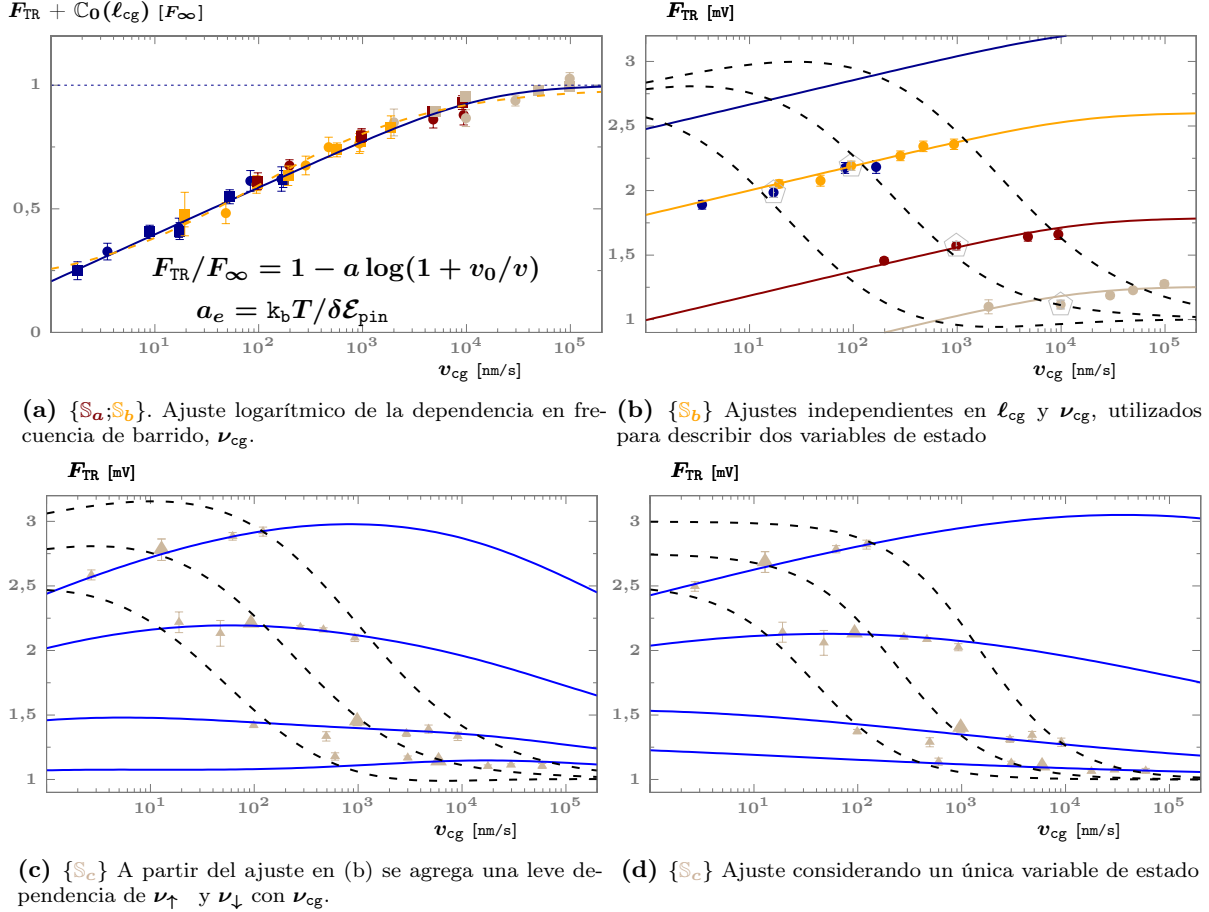


**Figura 3.20:** Caso 11. (a,b,c) Lazos de fricción típicos de  $10$ ,  $50$  y  $500$  nm, respectivamente. Éstos corresponden a los puntos dentro de las zonas sombreadas en (d). (d,e) Fricción cinética  $F_{ss}$  en función de la velocidad de la carga externa  $v_{cg} \equiv 2\ell_{cg} \times \nu_{cg}$ , controlada fijando el tamaño y frecuencia del barrido ( $\ell_{cg}$  y  $\nu_{cg}$  respectivamente). Se presentan en distintos colores las tres series descriptas en el texto:  $\{S_a; S_b; S_c\}$ . (d) Se realizaron barridos de tamaño entre  $10 \text{ nm} \leq \ell_{cg} \leq 5 \mu\text{m}$  a una frecuencia  $\nu_{cg} = 1$  hz. (e) Para distintos tamaños de barridos se varió la frecuencia entre  $0,1 \text{ hz} \leq \nu_{cg} \leq 10 \text{ hz}$ . Se presentan ajustes de la forma  $F_{ss} \sim \log(v_{cg})$  tanto fijando  $\nu_{cg}$  (línea continua) como fijando  $\ell_{cg}$  (línea punteada).

### Caso 11, Figs. 3.13 y 3.20: normal baja y tiempos largos

Se presentan tres series de medición con la punta  $\mathbb{P}_c$ :  $\{S_a; S_b; S_c\}$ ; con  $N_{TR}/N_{adh} = \{1; 1,35; 1,35\}$  para medir en cada caso  $F_{TR}(v_{cg}|N_{TR})$ , variando  $\ell_{cg}$  o  $\nu_{cg}$ . Entre la serie  $S_b$  y  $S_c$  la punta raspó continuamente durante **36hrs** con  $\ell_{cg} = 3 \mu\text{m}$  y  $\nu_{cg} = 3$  hz, simulando un proceso de limpieza excesivo. Al finalizar cada serie, se toma una curva de fuerza para caracterizar la adhesión. La distancia de barrido vertical es  $Z_{cg} \approx 900$  nm, manteniendo fija la posición en el plano,  $u_{cg} = 0$ , y completando el ciclo a una frecuencia  $\nu_{cg} = 1$  hz. Al finalizar la serie  $S_b$  se mide el rozamiento a diferentes normales (Fig. 3.13). Cada punto de los gráficos  $F_{TR}(v_{cg}|N_{TR})$  se obtiene como el promedio del área de 8 lazos de fricción dividido por sus respectivas distancias desplazadas ( $\approx 2\ell_{cg}$ ). En la figura 3.20(a:c) se presentan lazos de fricción típicos para tamaños de barrido (a)  $10$  nm, (b)  $50$  nm y (c)  $500$  nm, correspondientes a cada una de las series diferenciadas con distintos colores. Las barras de error en la figura 3.20d corresponden a la dispersión en los valores de  $(F_L^+ - F_L^-)$  y en la figura 3.20e a la dispersión en el área.

**Observación 11.1, Fig. 3.20d (inset):** Para las tres series, se muestra la señal lateral obtenida al separar verticalmente la punta de la muestra en una curva de fuerza. Se observa que: (a) la ruptura del contacto es abrupta y de forma similar a las curvas de fuerza cinéticas ( $v_{cg} > 0$ ) que se obtienen a barridos chicos en el caso 7 para distintos sustratos; e.g. comparar con la figura 3.12c correspondiente a un sustrato de oro. (b)  $N_{adh}$  es levemente mayor en la serie  $S_c$ , i.e. si bien dos días de raspado aumentan el rozamiento, no cambian significativamente su adhesión. **Análisis:** (a) Como en el caso 7 concluyen que esta respuesta umbral frágil es un efecto del agua, en este caso también lo es. Como se describe en la figura 1.8, esta forma de ruptura se entiende a partir de la existencia de un potencial tipo Lennard-Jones interactuando con una carga elástica (la rigidez de la micropalanca). En contraste, en la figura 3.12d se muestra una curva de fuerza típica de un sistema NASAH prácticamente seco. A partir de la velocidad de indentación ( $\nu_{cg} \times 2Z_{cg}$ ) y la distancia recorrida vertical mientras existe contacto ( $\approx 900$  nm), concluimos que la escala de tiempo de formación del puente de agua es menor al segundo:  $\tau_{\theta\uparrow} \lesssim 900 \text{ nm} / (\nu_{cg} \times 2Z_{cg}) = 0,5 \text{ s}$ . Al



**Figura 3.21:** Caso 11. Se presentan los mismos datos que en la figura 3.20. Se agregan los datos de la serie  $S_a$  al variar  $\nu_{cg}$  con  $\ell_{cg} \in \{10; 50\}$  nm y de la serie  $S_b$  al variar  $\nu_{cg}$  con  $\ell_{cg} = 10$  nm. (a)  $\{S_a\}$  círculos,  $\{S_b\}$  cuadrados. Se aplica un corrimiento en la fricción,  $C_0(\ell_{cg})$ , de manera de obtener un solapamiento de los datos y se normaliza por el valor de fricción a alta velocidad  $F_{\infty}$  de manera de independizarse del tamaño del sistema. Esto permite ajustar los datos obtenidos a diferentes  $\ell_{cg}$  con una única curva de la forma  $F_{TR}/F_{\infty} = 1 - a \log(1 + v_0/v)$ . (b)  $\{S_b\}$  A partir del ajuste realizado en (a) se ajusta la ecuación 3.5 con  $\mu_{v0}$  y  $\ell_0$  independientes de  $\nu_{cg}$ . (c)  $\{S_c\}$  A partir del ajuste realizado en (b) para la serie  $S_b$ , se agrega una dependencia tipo ley de potencia de  $\mu_{v0}$  y  $\ell_0$  con  $\nu_{cg}$  (ver texto). (d)  $\{S_c\}$  Presentamos un ajuste de la ecuación 3.7 descripta por una variación del modelo de anclajes complementarios. Considera que las frecuencias de formación y ruptura de estructuras de anclaje dependen de  $\nu_{cg}$  (ver texto).

proceso responsable de la adhesión lo denotamos  $\Theta_a$  y consideramos que es un proceso rápido que ocurre debido a la acumulación de poca cantidad de agua -respecto a la máxima cantidad posible determinada por un puente de agua global de altura  $h_K$ - en la región central donde la separación media es menor. En contraste, en ocasiones que consideramos húmedas, se observan curvas de fuerza con una parte de mayor deformación de un supuesto puente de agua más grande ubicado en la región periférica y luego una respuesta umbral frágil. (b) Como en cada curva de fuerza la condición inicial es con la punta en el aire, esta observación nos lleva a pensar que cualquier proceso de anclaje,  $\Theta\{\theta_{pin}\}$ , que tuvo lugar durante el contacto previo es anulado al romperse el contacto verticalmente y entrar en contacto con el aire. Esto resulta en una condición inicial,  $\theta_{pin} = \theta_0$ , prácticamente equivalente en cada caso. El pequeño aumento de  $N_{adh}$  en la serie  $S_c$ , es consistente con una pequeña reestructuración de la banda TR. Debido a que perdura luego de haber separado las superficies confinantes, entendemos que se origina en un cambio de la punta, e.g. hidroxilación (casos 1 y 10) o suavizado de los apices, ver el análisis 11.4.

**Observación 11.2, Fig. 3.20e:** El rozamiento no está unívocamente determinado por la velocidad de deslizamiento, i.e.  $F_{TR}(\ell_{cg}) \neq F_{TR}(\nu_{cg})$ . Esto sucede en la serie  $S_a$  si  $\ell_{cg} > 100$  nm (no se muestra), en la serie  $S_b$  si  $\ell_{cg} > 50$  nm y para todos las escalas medidas en la serie  $S_c$ ,  $\ell_{cg} \in (10 : 3000)$  nm. **Análisis:** A partir de los casos de estudio presentados en la sección 3.2.1, entendemos que existen diferentes procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que pueden actuar simultáneamente. En este caso consideramos que los distintos protocolos de carga permiten observar distintos procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que dependen de forma diferente de  $\ell_{cg}$ ,  $\nu_{cg}$  y de la morfología de la banda TR (controlada por la normal o el tiempo de deslizamiento).

**Observación 11.3, Fig. 3.20d:** En todas las series existe un intervalo de velocidades en el cual existe debilitamiento cinético logarítmico ( $\nu_{cg} = 1\text{hz}$ ), i.e.  $a_\ell := dF_{TR}/d \log(v) < 0$ . **Análisis:** Consideramos que al fijar  $\nu_{cg}$ , estamos en una situación equivalente a la analizada en el caso 7, donde el rozamiento aumenta con la cantidad de agua en la banda TR, la cual aumenta al disminuir  $\ell_{cg}$ . Aquí se manifiesta el carácter adhesivo anti-deslizante del agua por lo que es consistente con estar en el dominio  $\mathbb{D}_b$  o  $\mathbb{D}_c$  de las curvas de anclaje vs. cantidad de agua (Fig. 1.23); i.e. una mayor cantidad de agua aumenta la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{pin}$ . Considerando el modelo de anclajes complementarios -Ec. 3.1:  $d\theta_{pin} = \nu_\uparrow (\theta_s - \theta_{pin}) dt - \nu_\downarrow \theta_{pin} dt + \lambda_\uparrow (\theta_s - \theta_{pin}) du - \lambda_\downarrow \theta_{pin} du$ - un debilitamiento cinético logarítmico se debe a que el fortalecimiento  $[\uparrow]$  relevante en el sistema es un fenómeno temporal y no un fenómeno cinético (Ec. 2.21). Interpretamos que el fortalecimiento temporal, caracterizado por  $\nu_\uparrow$ , está originado en el transporte NAS -ver casos 1 y 2- y el fortalecimiento cinético, caracterizado por  $\lambda_\uparrow$ , está originado en la absorción por deslizamiento. Este último término es despreciable,  $\lambda_\uparrow \rightarrow 0$ , cuando en el sustrato no hay agua acumulada que pueda ser absorbida al desplazar la punta por arriba. Esto sucede en sustratos hidrofílicos secos como es nuestro caso, donde el agua condensada sobre el sustrato se disgrega con facilidad debido a la afinidad química al agua del mismo.<sup>14</sup> En este límite, dicho modelo predice un estado de equilibrio dado por la ecuación 2.21,  $\theta_{ss}(v) = \theta_s \tilde{v}/(1 + v/v_+)$ , donde  $\tilde{v} := \nu_\uparrow / (\nu_\uparrow + \nu_\downarrow)$  y  $v_+ := (\nu_\uparrow + \nu_\downarrow)/(\lambda_\uparrow + \lambda_\downarrow)$ . Esta respuesta presenta un debilitamiento cinético logarítmico de tres órdenes de magnitud alrededor de  $v_+$ , anulándose lentamente si  $v \gtrsim 10v_+$  y saturando lentamente en  $\theta_{ss}(0) = \theta_s \tilde{v}$  si  $v \lesssim v_+/10$ . Ajustes de esta forma corridos por una constante en el eje vertical se presentan en la figura 3.20d. Sin embargo, este ajuste per se no distingue entre una dependencia en  $\ell_{cg}$  y  $\nu_{cg}$  (Obs. 11.2). Esta distinción la hacemos en el análisis 11.7.

**Observación 11.4, Fig. 3.20d:** Si se aumenta levemente la carga normal ( $\mathbb{S}_a \rightarrow \mathbb{S}_b$ ) o considerablemente el tiempo de deslizamiento ( $\mathbb{S}_b \rightarrow \mathbb{S}_c$ ), aumenta el módulo de la pendiente  $a_\ell$ . **Análisis:** Entendemos que durante cada serie el volumen de la banda TR,  $\Omega_{TR}$ , es constante y debido al protocolo de carga aumenta con la secuencia  $\{\mathbb{S}_a; \mathbb{S}_b; \mathbb{S}_c\}$ . Un mayor  $\Omega_{TR}$  permite entender un aumento de la pendiente ya que esta es extensiva, e.g. a partir del modelo de anclajes complementarios,  $a_\ell \propto \Omega_{TR} \theta_s \tilde{v}$ . Al aumentar  $N_{TR}$  ( $\mathbb{S}_a \rightarrow \mathbb{S}_b$ ),  $\Omega_{TR}$  aumenta. Esto se entiende a partir de los modelos de mecánica del continuo, ya que  $\Omega_{TR}$  está estrechamente vinculada con la geometría de la punta (e.g. Li & Kim, 2008). Por otro lado, al deslizar la punta durante un tiempo considerable puede existir una reestructuración de la banda TR debido a cambios en la superficie de la punta que aumenten  $\Omega_{TR}$ . Este proceso lo denotamos  $\Theta_b$  (Análisis [11.1.b]). Lo pensamos con el modelo NASAH centro-periferia donde una pequeña disminución de la separación media en la región central -e.g. disminuyendo la altura de los apexes,  $h_{apx}$ , pero no su cantidad,  $n_{apx}$ - produce un aumento significativo del volumen de la región periférica,  $\Omega_{per}$ . En este caso,  $\Theta_b$  puede visualizarse a partir de la rugosidad subnanométrica que presenta la punta (Fig. 3.4c). Alternativamente,  $\Theta_b$  se puede asociar a la hidroxilación analizada en los casos 1 y 10, de manera que  $\Omega_{TR}$  no aumenta pero sí aumenta la capacidad de formación de estructuras de anclaje.

**Observación 11.5, Series  $\{\mathbb{S}_a; \mathbb{S}_b\}$ , Fig. 3.21a:** Al realizar un corrimiento vertical arbitrario  $\mathbb{C}_0(\ell_{cg})$  para cada tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$ , y normalizar los datos respecto del valor de rozamiento a barridos grandes y frecuencias altas,  $F_\infty$ , observamos que los datos se pueden ajustar por la curva  $F_{TR}/F_\infty = 1 - a \log(1 + v_0/v)$  en más de cuatro órdenes de magnitud en la velocidad, obteniendo  $a = 0,20$  y  $v_0 = 2 \times 10^4 \text{nm/s}$ . **Análisis:** Interpretamos que se puede aplicar un corrimiento vertical cuando existen dos conjuntos de procesos responsables de la cinética, y uno de ellos depende principalmente del tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$ . De esta manera,  $F_{ss}$  puede escribirse como la suma de una función de  $\ell_{cg}$  y una función de  $v_{cg} := 2\ell_{cg}\nu_{cg}$ , las cuales denotamos  $F_{pin}$  y  $F_{flow}$  respectivamente, enfatizando que  $F_{pin}$  está originada en una ley de anclaje para la cantidad de estructuras de anclaje ( $F_{pin} \propto \theta_{pin}$ ) caracterizada por ser más sensible a la compresión que  $F_{flow}$ , la cual esta originada en una ley de flujo para la velocidad caracterizada por ser sensible a la carga de corte. Esta última función tiene un fortalecimiento cinético logarítmico el cual es tradicionalmente descripto por el modelo PTT. Éste muestra que en un sistema de múltiples estructuras de anclaje la pendiente logarítmica es el cociente entre la energía térmica y la barrera de energía para romper una estructura de anclaje,  $a_e := k_b T / \delta \mathcal{E}_{pin}$ . Dicho proceso de activación térmica lo denotamos  $\Theta_c$  y es consistente con la existencia de una cantidad de apexes en la región central denotada  $n_{apx}$ . Dado que  $\Theta_c$  necesita tiempo para romper las estructuras de anclaje, a alta velocidad  $\Theta_c$  se anula y todas las estructuras de anclaje contribuyen con una fricción  $F_\infty$ , que corresponde al valor del modelo PT a temperatura cero:  $F_\infty \leftarrow F_{T0} \propto n_{apx} \delta \mathcal{E}_{pin} / \ell_{PT}$ , donde  $\ell_{PT}$  es la escala de longitud que separa la ruptura y formación de las estructuras de anclaje (Riedo & Gnecco, 2004). Si consideramos que  $\ell_{PT}$  es levemente mayor a los períodos atómicos de un cristal, e.g.  $\ell_{PT} \approx 0,5 \text{nm}$ , podemos estimar el tiempo de latencia de  $\Theta_c$  a partir del valor de velocidad al cual  $F_{flow}$  satura en  $F_\infty$ :  $\mathcal{T}_c^c \approx \ell_{PT}/v_0 \approx 25 \mu\text{s}$ . La saturación en  $F_\infty$  cuando

<sup>14</sup>Por el contrario, en sustratos hidrofóbicos (caso 7) o a humedad elevada (caso 13), el agua se puede acumular. Sin embargo, en un sustrato hidrofóbico por más que el sistema puede absorber agua, el agua permanece con la punta ya que esta tiene más afinidad química al agua que el sustrato. Al asociar el término de debilitamiento por deslizamiento, caracterizado por  $\lambda_\downarrow$ , con la disgregación/difusión del agua absorbida, resulta que en sustratos hidrofóbicos,  $\lambda_\downarrow \rightarrow 0$ , de manera que se obtiene independencia cinética tal como se observa en el caso 7 para sustratos hidrofóbicos.



$v > v_0$  también se puede explicar considerando que los efectos de viscosidad empiezan a ser relevantes (Reimann & Evstigneev, 2005).

**Observación 11.6, Fig. 3.20e:** Al aumentar levemente la carga normal ( $\mathbb{S}_a \rightarrow \mathbb{S}_b$ ): el rozamiento a barridos grandes,  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$ , no cambia. **Análisis:** En el marco de los análisis 11.4 y 11.5, esta observación indica que la series  $\mathbb{S}_a$  y  $\mathbb{S}_b$  presentan la misma cantidad de apexes,  $n_{\text{apx}}$ , y difieren en la cantidad de agua involucrada en procesos de anclaje dado que la serie  $\mathbb{S}_b$  tiene mayor volumen de la región periférica que la serie  $\mathbb{S}_a$ . Sin embargo, debemos mencionar que realizamos otras series de medición con otra punta entre  $\mathbb{S}_a$  y  $\mathbb{S}_b$  y es posible que exista un leve corrimiento en el valor absoluto del rozamiento. De todas maneras, esta observación apoya la idea de que los procesos de anclaje descriptos por una ley de flujo,  $F_{\text{flow}}$ , no cambian ante un cambio en la compresión como lo hace una ley de anclaje  $F_{\text{pin}}$ .

**Observación 11.7, Series  $\{\mathbb{S}_b; \mathbb{S}_c\}$ , Fig. 3.21:** Al variar  $\nu_{cg}$ , manteniendo fijo  $\ell_{cg}$ , se observa un fortalecimiento cinético logarítmico o un leve debilitamiento cinético logarítmico, i.e.  $a_\nu > 0$  y  $a_\nu \lesssim 0$  respectivamente. **Análisis:** Planteamos dos formas de obtener una ley de ‘scale weakening’ con diferente respuesta en frecuencia. En una, nos basamos en el análisis 11.5 y consideramos dos variables de estado, una descrita por el modelo de anclajes complementarios y otra por el modelo PTT, las cuales asociamos a los anclajes en la región periférica y en la región central respectivamente. En este caso, para obtener un ‘scale weakening’ debemos considerar una ley de flujo asociada a saltos en un potencial con escala de longitud  $\ell_{PT} \propto \ell_{cg}^\zeta$  y frecuencia característica  $\nu_u$ :  $v = \psi_u \ell_{cg}^\zeta \nu_u$ , donde  $\zeta$  es equivalente a un exponente de rugosidad y  $\psi_u$  determina la unidad de tiempo en la cual varía la posición (Sec. 2.1, Ec. 2.8). En la figura 3.21b se grafica  $F_{TR}$  vs.  $\nu_{cg}$  para la serie  $\mathbb{S}_b$  normalizados por el valor de rozamiento a barridos grandes,  $F_\infty$ . Cada color corresponde a un tamaño de barrido diferente:  $\{10; 50; 500; 5000\}\text{nm}$ , variando  $\nu_{cg} \in (0, 1; 10)\text{hz}$ . Además se presenta un ajuste de la forma:

$$F_{TR}(\ell_{cg}, \nu_{cg})/F_\infty = \frac{\mu_{v0}}{1 + (\ell_{cg}/\ell_0)^\zeta} + (1 - a \log(1 + v_0/\nu_{cg})), \quad (3.5)$$

donde las líneas en colores corresponden a fijar  $\ell_{cg}$  y variar  $\nu_{cg}$  y viceversa para las líneas negras. En el primer término, correspondiente al límite  $\lambda_\uparrow \rightarrow 0$  de la ecuación 3.1, tomamos  $\ell_0^{-\zeta} = \psi_u \nu_u / v_+$  y  $\mu_{v0} := \tilde{\nu} \theta_\nu \Omega_{\text{per}} / F_\infty$ . Se utilizaron los valores de  $a$  y  $v_0$  obtenidos en el ajuste presentado en la figura 3.21a correspondientes a los datos no solo de la serie  $\mathbb{S}_b$ , sino también a las mediciones a menor carga normal de la serie  $\mathbb{S}_a$  (Obs. 11.5). Los parámetros utilizados son  $\zeta = 0,68$ ;  $\ell_0 = 315\text{nm}$ ;  $\mu_{v0} = 2,64$  y  $F_\infty = 280\text{mV}$ . Estos controlan el ancho de la transición, su centro y la relevancia relativa entre los dos términos de la ecuación 3.5. Fenomenológicamente, se obtiene un ajuste satisfactorio de la serie  $\mathbb{S}_c$  (Fig. 3.21c), agregando dependencias en  $\nu_{cg}$  a  $\ell_0$  y  $\mu_{v0}$ :  $\ell_0(\nu_{cg}) = 315\text{nm}(\nu_0/\nu_{cg})^{m_1/\zeta}$  con  $m_1 = 0,2$  y  $\mu_{v0}(\nu_{cg}) = 7,4/(1 + 1,8(\nu_{cg}/\nu_0)^{-m_0})$  con  $m_0 = 0,04$  y  $\nu_0 = 1\text{hz}$ . Notar que si  $\nu_{cg} = 1\text{hz}$  o los exponentes  $m_0$  y  $m_1$  se anulan se obtiene el ajuste de la serie  $\mathbb{S}_b$ , i.e. al aumentar el tiempo de deslizamiento ( $\mathbb{S}_b \rightarrow \mathbb{S}_c$ ) surge una dependencia en frecuencia de los procesos de anclaje. Estas dependencias pueden estar originadas en dependencias de la frecuencia de saltos de la ley de flujo y del cociente entre las frecuencias de ruptura y formación de estructuras de anclaje respectivamente:  $\nu_u \propto \nu_{cg}^{m_1}$  y  $\nu_\downarrow/\nu_\uparrow \propto \nu_{cg}^{-m_0}$ .  $m_1$  produce un debilitamiento cinético a frecuencias altas, y un valor muy pequeño de  $m_0$  permite obtener un fortalecimiento cinético a baja velocidad. Notoriamente, en el caso 12, al medir con una punta y sustrato diferente a una se obtiene un ajuste razonable con el mismo exponente de rugosidad  $\zeta = 0,68$  y valores similares de los demás exponentes:  $m_0 = 0$  y  $m_1 = 0,25$  (Fig. 3.22e).

Alternativamente, se puede considerar una única variable de estado descrita por el modelo de anclajes complementarios, Ec. 3.1, donde además las frecuencias que determinan la formación y ruptura de estructuras de anclaje dependen de la frecuencia de barrido como leyes de potencia:  $\nu_\downarrow/\nu_\uparrow \propto \nu_{cg}^{-m_0}$  y  $(\nu_\uparrow + \nu_\downarrow) \propto \nu_{cg}^{m_1}$ . Esto resulta en la siguiente ecuación para la respuesta cinética:

$$\frac{F_{ss}(\ell_{cg}, \nu_{cg})}{F_\infty} \equiv \frac{\theta_{ss}}{\theta_{\tilde{\lambda}}} = \frac{\mu_{v0}}{1 + v_{cg}/v_+} + \frac{1}{1 + v_+/v_{cg}}; \quad (3.6)$$

$$\mu_{v0}(\nu_{cg}) := \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\lambda}} = \frac{7,7}{1 + 1,8(\nu_{cg}/\nu_0)^{-m_0}}; \quad v_+(\nu_{cg}) := (\nu_\uparrow + \nu_\downarrow)/(\lambda_\uparrow + \lambda_\downarrow) = 480\text{nm/s}(\nu_{cg}/\nu_0)^{m_1}. \quad (3.7)$$

Este ajuste se presenta en la figura 3.21d tomando  $m_0 = 0,06$ ;  $m_1 = 0,8$ ;  $\nu_0 = 1\text{hz}$  y  $F_\infty = 290\text{mV}$ . Este caso considera una única variable de estado,  $\theta_{\text{pin}}$ , donde el fortalecimiento temporal controlado por  $\nu_\uparrow$  presenta una dependencia en  $\nu_{cg}$  mayor a la que presenta el debilitamiento temporal.

**Observación 11.8, Fig. 3.20e:** (a) Si  $a_\ell$  es grande (serie  $\mathbb{S}_c$ ), se observa fortalecimiento cinético a  $\ell_{cg} = 10\text{nm}$  con  $a_\nu > 0$  y al aumentar  $\ell_{cg}$  cambia a debilitamiento cinético con  $a_\nu \lesssim 0$ . (b) Cuando el sistema aumenta lo suficiente

su efecto de escala, i.e.  $\mathbb{S}_b \rightarrow \mathbb{S}_c$ , si se fija  $\ell_{cg} \geq 50\text{nm}$ , la cinética cambia de fortalecimiento cinético a debilitamiento cinético. **Análisis:** (a) Si  $\alpha_\ell$  es grande, entendemos que el volumen de la región periférica,  $\Omega_{\text{per}}$ , también lo es. Esto permite que exista suficiente espacio para que se desarrollen procesos de anclaje y flujo vinculados al agua. Consideramos que al disminuir  $\ell_{cg}$ , el puente de agua formado debido al transporte NAS va creciendo radialmente desde el centro a la periferia. Este proceso lo llamamos  $\Theta_d$  y su desarrollo está dado por la cantidad de agua absorbida a un dado tamaño de barrido. La máxima cantidad de agua absorbida se da cuando el radio azimutal del puente de agua,  $r_2$  se extiende lo suficiente para que su radio meridional,  $r_1$ , alcance el radio de Kelvin, i.e. se llegue a la condición de equilibrio para la condensación de un puente de agua convexo y estático de altura  $h_K \approx 2r_1$  (Ec. 1.19). En el modelo NASAH centro-periferia, esta condición para el máximo volumen de agua condensado alrededor de la aspereza determina el tamaño de la banda TR. Proponemos que superpuesto a este crecimiento radial -cuyo tamaño está dado por  $\ell_{cg}$ - también existe un crecimiento polar de un puente de agua cuya extensión angular está determinada por la frecuencia de barrido,  $\nu_{cg}$ . Este proceso lo llamamos  $\Theta_e$  y produce el debilitamiento cinético observado al variar  $\nu_{cg}$ ; i.e. a menor  $\nu_{cg}$  mayor es el tiempo que  $\Theta_e$  tiene para desarrollarse. Entendemos que a  $\ell_{cg} = 10\text{nm}$ ,  $\Omega_{\text{per}}$  está lleno de agua por lo que ya no se observa dicho debilitamiento cinético. (b) Consideramos que en las series  $\mathbb{S}_a$  y  $\mathbb{S}_b$   $\Omega_{\text{TR}}$  es muy pequeño para que el crecimiento polar de un puente de agua evolucione, i.e. el perímetro de la periferia es tan pequeño que el puente de agua está siempre formado. Este no es el caso de la serie  $\mathbb{S}_c$  ya que en dicha serie los efectos de escala son importantes, lo cual muestra un gran volumen de la región periférica.

En síntesis, observamos una respuesta cinética muy compleja, siempre consistente con un comportamiento adhesivo anti-deslizante del agua. Interpretamos que a velocidad suficientemente alta ( $v > v_0$ ) el rozamiento se origina en el contacto de la región central, caracterizada por su área  $\mathcal{A}_{\text{cen}}$  y una densidad de estructuras de anclaje que cuantifica la cantidad de agua y de apexes en dicha región. Sin embargo, al disminuir el tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$ , se aumenta la absorción de agua en la región periférica no solo porque al ir más lento hay más tiempo para el desarrollo de procesos de anclaje y flujo vinculados al agua, sino que cuanto menor es  $\ell_{cg}$ , menor es la pérdida de agua por deslizamiento. Consideramos que la afinidad química al agua del sustrato de sílice (representativo de óxidos, y determinada por la cantidad de grupos hidroxilos presentes) hace que para un dado tamaño de barrido, el término de pérdida por deslizamiento sea menor que el de absorción por deslizamiento. Al igual que Noel *et al.* (2012), entendemos que el proceso de anclaje que ocurre al aumentar la cantidad de agua es el crecimiento radial de un puente de agua global,  $\Theta_d$ , el cual produce un debilitamiento cinético al aumentar  $\ell_{cg}$ . Por debajo de cierta longitud de barrido, el sistema ya no puede absorber más agua debido a que el volumen de la región periférica,  $\Omega_{\text{per}}$ , está lleno; i.e. la altura del puente de agua alcanzó la altura suficiente para permanecer en equilibrio con la humedad local estimada por la ecuación 1.19. En esta situación de saturación se observa fortalecimiento cinético al variar la frecuencia de barrido, compatible con un proceso de activación térmica en más de cuatro órdenes de magnitud en la velocidad a partir del cual estimamos que la energía térmica es un quinto de la barrera de energía asociada a los anclajes de la región central. Al extender el tiempo de deslizamiento unas 36hrs, proponemos la existencia de un proceso de reestructuración de la punta debido a un suavizado de los apexes,  $\Theta_c$ , que resulta en un aumento del área de contacto central y del volumen de la región periférica. Esto permite observar los efectos de un nuevo proceso de anclaje y flujo vinculado al agua el cual genera un debilitamiento cinético al variar la frecuencia de barrido y el cual asociamos al crecimiento polar de un puente de agua,  $\Theta_e$ . Finalmente enfatizamos que la velocidad de saturación en la activación térmica ha sido previamente identificada con la frecuencia de resonancia mecánica de la micropalanca (Riedo *et al.*, 2003). Aquí observamos que la velocidad de saturación de los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua es muy similar a la de la activación térmica ( $v \approx v_0$ ), por lo que mostramos la influencia de la micropalanca en los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua.

### Caso 12, Fig. 3.22: efectos de la carga normal elevada

Se presentan dos series de medición consecutivas con la punta  $\mathbb{P}_d$ :  $\{\mathbb{S}_a, \mathbb{S}_b\}$ ; con  $N_{\text{TR}}/N_{\text{adh}} = \{1,14; 2,24\}$  respectivamente y una humedad moderada.

**Observación 12.1, Fig. 3.22c:** Respecto a los efectos temporales lentos,  $\mathcal{T}_\theta \gtrsim 10\text{s}$ , se observa que: (a) al deslizarse  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$ , ninguna serie presenta efectos temporales; (b) al deslizarse  $\ell_{cg} = 50\text{nm}$ , existe un fortalecimiento temporal mucho mayor al aumentar la carga normal, similar al observado a  $\ell_{cg} = 10\text{nm}$ . **Análisis:** (Idem análisis 13.1). Cuando existe fortalecimiento temporal lento en una situación cinética lo asociamos a un aumento en la densidad de estructuras de anclaje,  $\theta_{\text{pin}}$ , debido a la absorción de agua en la banda TR, ya sea ingresando agua condensada en la región periférica (transporte NAS) o succionando el agua adsorbida en el sustrato al deslizarse sobre él (absorción por deslizamiento). Tal como considera el modelo de anclajes complementarios, estos efectos son mayores cuanto mayor es la porosidad de la banda TR cuantificada por la máxima densidad posible de agua absorbida,  $\theta_>$ . La ecuación 3.1 describe la evolución de  $\theta_{\text{pin}}$  (e.g. ver la solución planteada para la evolución del área de contacto real en la ecuación 2.14), desde un valor inicial  $\theta_0$  hasta su valor de equilibrio,  $\theta_{\text{ss}}$ . En el límite de baja velocidad  $\theta_{\text{ss}} \approx \theta_> \tilde{\nu} / (1 + \nu/v_+)$  y partiendo de una condición  $\theta_0 < \theta_{\text{ss}}$  se obtiene que  $\theta_{\text{pin}}(t)/\theta_{\text{ss}} = 1 - \beta_\theta \text{rel}(t|\mathcal{T}_c^\uparrow, \mathcal{T}_s^\uparrow)$ , donde  $\beta_\theta := (1 - \theta_0/\theta_{\text{ss}}) < 1$  regula la intensidad del proceso de relajación cuya evolución temporal está dada

por la función  $\text{rel}(t)$ ; i.e. si la diferencia entre  $\theta_0$  y  $\theta_{ss}$  es apreciable se puede observar los efectos de relajación en una escala de tiempo  $\mathcal{T} \in (\mathcal{T}_<^\uparrow : \mathcal{T}_>^\uparrow)$ . (a) Entendemos que cuando  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$ , la región central está seca o ya absorbió su máxima cantidad de agua, i.e.  $\tilde{\lambda} \rightarrow 0$  o  $\theta_0 \approx \theta_{ss}$ . Si la región central está seca (como es el caso 7), el aumento de  $N_{\text{TR}}$  incrementa la cantidad de apexes,  $n_{\text{apx}}$ , que controlan  $F_\infty$  (el rozamiento cuando  $v > v_0$ ). Sin embargo, al interpretar todos los casos conjuntamente, concluimos que puede existir agua en la región central, incluso a alta velocidad (Análisis 13.1), por lo que consideramos que al aumentar  $N_{\text{TR}}$ , aumenta la capacidad de absorción en la región central. Entendemos que dicho aumento en  $N_{\text{TR}}$  comprime los apexes levemente (debido a que se encuentran en la zona abrupta y repulsiva del potencial de interacción) y deforma la punta aumentando su área. Como la deformación vertical es leve, sigue habiendo espacio para el ingreso de moléculas de agua. En este marco, el proceso de reestructuración debido a un raspado prolongado analizado en los casos 10 y 11,  $\Theta_b$ , facilita dicha absorción en la región central. (b) A baja carga normal, la absorción de agua es baja y la condición inicial dada por el valor de fricción a alta velocidad es similar al valor de equilibrio ( $\theta_0 \lesssim \theta_{ss}$ ). Por el contrario, al aumentar la carga normal lo suficiente, el transporte NAS se vuelve relevante ( $\tilde{\nu} \rightarrow 1$ ) y el valor de equilibrio a baja velocidad se acerca al valor máximo, i.e.  $\theta_{ss}(v \rightarrow 0) \rightarrow \theta_>$ . Como la condición inicial suele ser una condición prácticamente seca, ya sea porque previamente la punta estaba en el aire o deslizándose a barridos grandes, la intensidad del procesos de anclaje es importante,  $\beta_\theta \rightarrow 1$ .

**Observación 12.2, Fig. 3.22a:** Idem observación [11.3]. Al aumentar  $N_{\text{TR}}$ , se observa que  $F_{\text{TR}}(v)$  presenta: (a) debilitamiento cinético logarítmico ( $\nu_{cg} = 1\text{hz}$ ). Corresponde al intervalo donde se presenta un ajuste de línea sólida  $F_{\text{TR}} \text{vs. } a_\ell \log(v)$ ; (b) un cambio de fortalecimiento cinético a debilitamiento cinético al deslizarse en una escala de 50nm (idem observación [11.8.b]). **Análisis:** Idem análisis 11.3.

**Observación 12.3, Serie  $\mathcal{S}_b$ , Fig. 3.22e:** Al variar  $\nu_{cg}$ , manteniendo fijo  $\ell_{cg}$ , se observa un fortalecimiento cinético logarítmico o un leve debilitamiento cinético logarítmico, i.e.  $a_\nu > 0$  y  $a_\nu \lesssim 0$  respectivamente. (idem observación [11.7]). **Análisis:** Idem análisis 11.7. Estos datos pueden ser ajustados mediante la ecuación 3.5 con  $\mu_{v0} = 2,29$  y  $F_\infty = 140\text{mV}$ . No es necesario considerar una dependencia en frecuencia de  $\mu_{v0}$ , i.e.  $m_0 = 0$  y  $\ell_0(\nu_{cg}) = 227\text{nm}(\nu_0/\nu_{cg})^{m_1/\zeta}$  con  $m_1 = 0,25$  y un exponente de rugosidad  $\zeta = 0,68$ . Es notorio que los valores de dichos exponentes sean similares a los obtenidos para la serie  $\mathcal{S}_b$  del caso 11, reflejando la robustez típica de estos exponentes.

**Observación 12.4, Serie  $\mathcal{S}_b$ , Fig. 3.22a:** A carga normal alta, al aumentar  $\ell_{cg}$  de 10nm a 50nm,  $F_{\text{TR}}(v|\ell_{cg})$  presenta un cambio de fortalecimiento cinético a debilitamiento cinético (idem observación [11.8.a]). **Análisis:** Idem análisis [11.8.a].

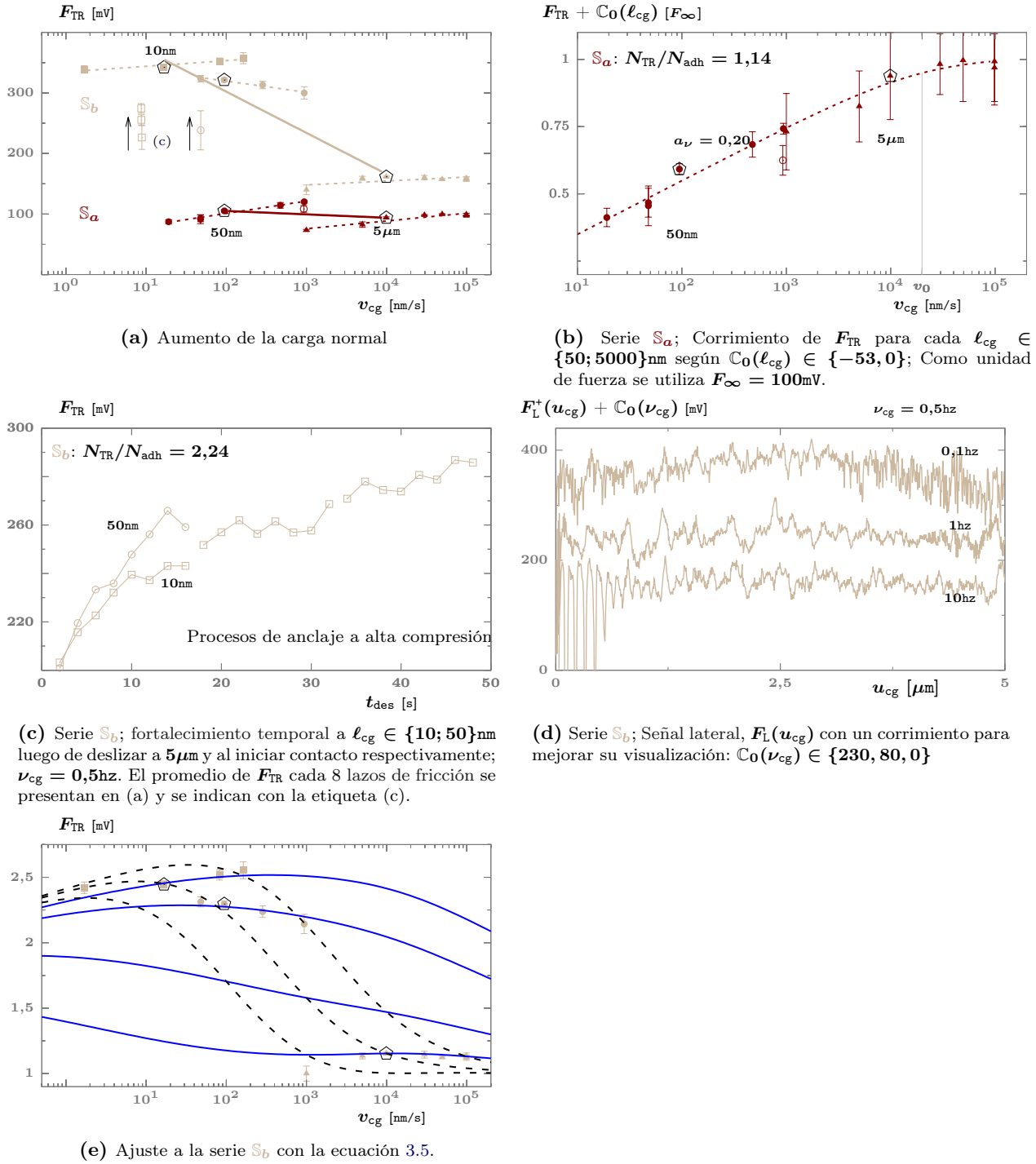
**Observación 12.5, Serie  $\mathcal{S}_a$ , Fig. 3.22b:** Al realizar un corrimiento vertical arbitrario  $\mathbb{C}_0(\ell_{cg})$  para cada tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$ , y normalizar los datos respecto del valor de rozamiento a barridos grandes y frecuencias altas,  $F_\infty$ , observamos que los datos se pueden ajustar por la curva  $F_{\text{TR}}/F_\infty = 1 - a \log(1 + v_0/v)$  en cuatro órdenes de magnitud en la velocidad, obteniendo  $a = 0,2$  y  $v_0 = 1,5 \times 10^4\text{nm/s}$ . **Análisis:** Idem análisis 11.5. Notoriamente los valores de  $a$  y  $v_0$  coinciden con los valores obtenidos en el caso 11.

En síntesis, al comparar este caso con el caso 11, concluimos que el efecto de aumentar el tiempo de deslizamiento es el mismo que el de aumentar la compresión. Consideramos que en ambos casos se aumenta la capacidad de absorción de agua debido a un aumento del volumen de la región central y de la región periférica.

### Caso 13, Fig. 3.23: efectos de la humedad a normal moderada

Se presentan dos series de medición consecutivas con la punta  $\mathbb{P}_d$ :  $\{\mathcal{S}_a, \mathcal{S}_b\}$ ; con humedad elevada y baja respectivamente. En el caso  $\mathcal{S}_a$ , se utilizó una cámara de contención de humedad con vapor saturado ( $\text{RH} \approx 100$ ). En la serie  $\mathcal{S}_b$ , se trabajó a humedad ambiente ( $\text{RH} \in 30 : 60\%$ ). En ambas series, la adhesión se mantuvo prácticamente constante y se trabajó con una compresión externa tal que  $N_{\text{TR}}/N_{\text{adh}}$  resulte similar en ambos casos: 1,35 y 1,5 respectivamente. El equipo no permite aislar vibraciones y aumentar la humedad simultáneamente por lo que la serie  $\mathcal{S}_a$  se realizó sin aislación sonora. Sin embargo, en ambas series, la señal lateral presenta un perfil y ruido equivalente (Figs. 3.23c y 3.23d). En ambas series se comienza midiendo a  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$  y luego se varía aleatoriamente  $\ell_{cg}$ , salvo las últimas 4 mediciones cuyas secuencias se indican con flechas grises: de 500nm a 10nm y luego de 2000nm a 200nm.

**Observación 13.1, Figs. 3.23a y 3.23b:** Luego del contacto inicial entre la punta y el sustrato en ambas series se observan efectos temporales lentos: (a) a barridos grandes  $\ell_{cg}^> = 5\mu\text{m}$  solo existe fortalecimiento temporal a humedad elevada; (b) a barridos chicos  $\ell_{cg}^< = 20\text{nm}$  el fortalecimiento temporal a humedad ambiente es mucho mayor que a humedad elevada. **Análisis:** (a) Continuando con el análisis 12.1, como la condición inicial,  $\theta_0$ , corresponde a una



**Figura 3.22:** Caso 12. Efectos de la carga normal. (a)  $F_{TR}(v)$ . Símbolos llenos (vacíos) indican mediciones en estado estacionario (transitorio). Pentágonos grandes vacíos remarcen las mediciones a  $\nu_{cg} = 1\text{hz}$  y diferentes valores de  $\ell_{cg}$ . Se presentan ajustes logarítmicos para remarcar las tendencias. Al fijar  $\ell_{cg}$  los ajustes se grafican en líneas punteadas y al fijar  $\nu_{cg}$  se grafican con líneas continuas. (b) Serie  $S_a$ . Se aplica un corrimiento en la fricción,  $C_0(\ell_{cg})$ , de manera de independizarse del tamaño del sistema. Esto nos permite ajustar los datos obtenidos a diferentes  $\ell_{cg}$  con una única curva de la forma  $F_{TR}/F_\infty = 1 - a \log(1 + v_0/v)$ . (c) Serie  $S_b$ . Fuerza de rozamiento,  $F_{TR}$ , en función del tiempo de deslizamiento,  $t_{des}$ , mostrando la existencia de fortalecimiento temporal a pequeñas escalas. (d) Serie  $S_b$ . Señal lateral  $F_L^+$  en función de la posición del punto de carga,  $u_{cg}$ , a distintas velocidades, variando  $\nu_{cg}$  y fijando  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$ . Para cada  $\nu_{cg}$ , el valor absoluto de  $F_L^+$  se modificó con una constante  $C_0$  de manera de mejorar la visualización. (e) Se presentan los mismos datos de la serie  $S_b$  presentados en (a) junto a un ajuste realizado con la ecuación 3.5. Ver la observación [12.3].

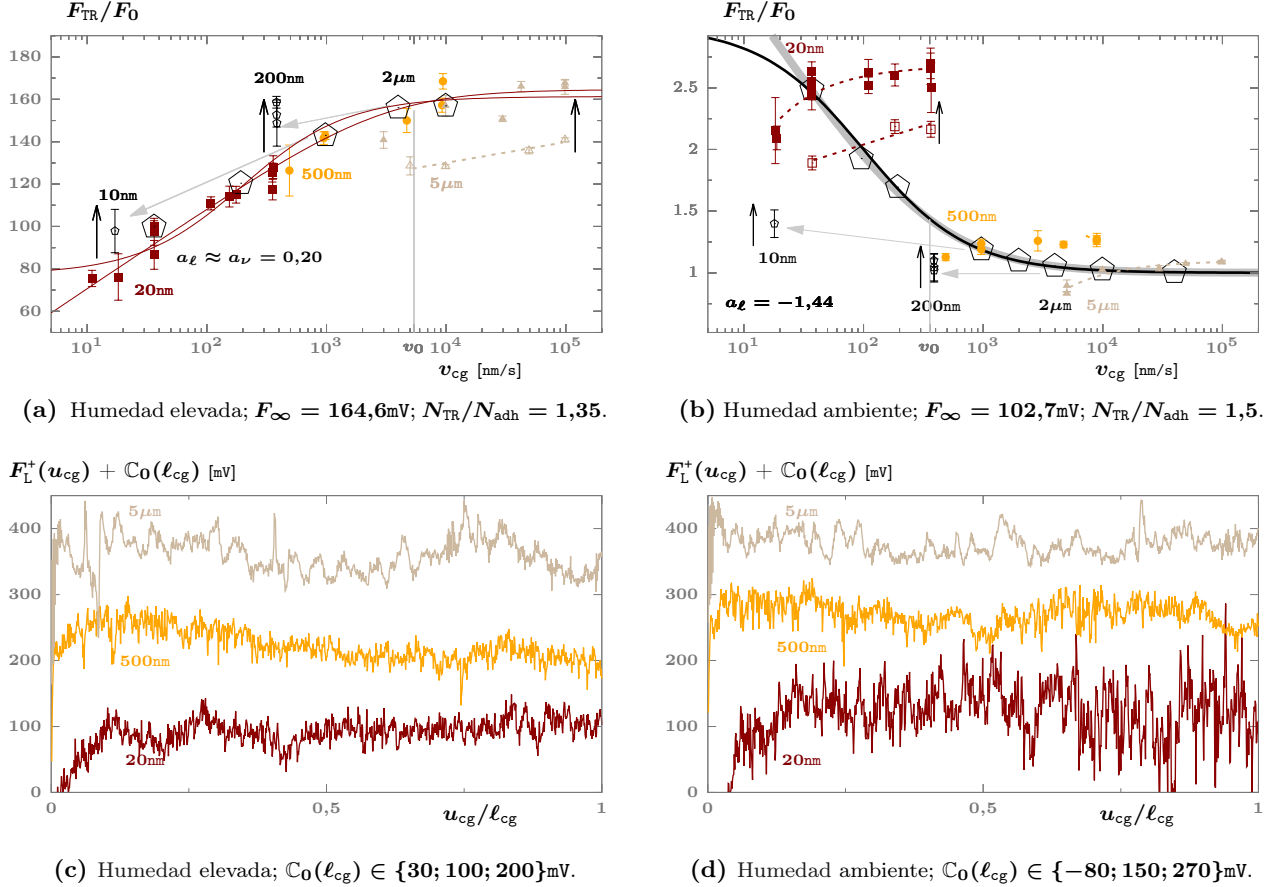


banda TR prácticamente seca, el fortalecimiento temporal observado en la serie  $\mathbb{S}_a$  para  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$  muestra que la condición de equilibrio es mucho mayor a la inicial,  $\theta_{ss}(\ell_{cg}^>)|_a \gg \theta_0$ ; i.e. el equilibrio corresponde a una banda TR con mayor cantidad de agua. En contraste, esto no ocurre en la serie  $\mathbb{S}_b$ , ya que en este caso el agua disponible es menor de manera que  $\theta_{ss}(\ell_{cg}^>)|_b \approx \theta_0$ . Consideramos que la condición inicial en ambas series es similar dado que provienen de una situación de la punta fuera de contacto. Cuando  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$ , la velocidad es muy rápida para que operen los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que presentan un tiempo de latencia,  $\mathcal{T}_\zeta$ . Por ejemplo, si consideramos que dichos procesos tienen una escala de longitud típica del orden del nanómetro, obtenemos  $\mathcal{T}_\zeta \approx 1\text{nm}/v_0 \approx 0,1\text{ms}$ ; i.e. si  $v > v_0$ , los procesos tienen menos de  $0,1\text{ms}$  para desarrollar una estructura de  $1\text{nm}$  y no es suficiente. El caso 5 (Fig. 3.9c) muestra que a humedad suficientemente alta procesos de anclaje y flujo vinculados al agua pueden estar presentes incluso a velocidades tan altas como  $10^6\text{nm/s}$ . Al igual que nosotros, observan independencia cinética si  $v > v_0$  por lo que es razonable considerar que dichos procesos rápidos no presentan una escala de tiempo típica y simplemente corresponde al anclaje debido a moléculas de agua individuales que dificultan el deslizamiento relativo entre la punta y el sustrato. Más precisamente, considerando la morfología de la banda TR, esperamos que esto ocurra en la región central. (b) Por el contrario al realizar los barridos chicos, denotados  $\ell_{cg}^<$ , se cumple que  $\theta_{ss}(\ell_{cg}^<)|_a \approx \theta_0|_a$  mientras que  $\theta_{ss}(\ell_{cg}^<)|_b \gg \theta_0|_b$ , i.e. a barridos chicos la intensidad de la relajación al equilibrio,  $\beta_\theta := (1 - \theta_0/\theta_{ss})$  es mucho menor en  $\{\mathbb{S}_a\}$  que en  $\{\mathbb{S}_b\}$ . Esto ocurre dado que al cambiar la escala de deslizamiento, la condición inicial está dada por la condición de equilibrio de la escala anterior, i.e.  $\theta_0 \leftarrow \theta_{ss}(\ell_{cg}^>)$  porque antes de medir el rozamiento en escalas pequeñas el sistema está en estado estacionario en escalas mayores (secuencias indicadas por flechas grises en la figura 3.23c,d). Como ya mencionamos, a humedad ambiente consideramos que la banda TR está más seca a barridos grandes que a barridos chicos de manera que  $\theta_0 \leftarrow \theta_{ss}(\ell_{cg}^>) \ll \theta_*$ . Esto implica que el término de absorción que regula el fortalecimiento temporal en el modelo de anclajes complementarios  $\nu_\uparrow (\theta_* - \theta_0)$  es importante (Ec. 2.20) y por tanto su fortalecimiento temporal. Por el contrario, a humedad elevada la banda TR es húmeda a barridos grandes de manera que  $\theta_0 \leftarrow \theta_{ss}(\ell_{cg}^>) \approx \theta_*$ . Esto implica que los cambios temporales son muy lentos, i.e. el contacto parte de una condición de baja tasa de absorción porque ya se encuentra cerca de su límite máximo.

**Observación 13.2, Serie  $\mathbb{S}_a$ , Fig. 3.23a:** A humedad elevada,  $F_{\text{TR}}(v)$  presenta un fortalecimiento cinético logarítmico que satura a gran velocidad el cual: (a) durante cierto tiempo es prácticamente equivalente variar la velocidad cambiando  $\ell_{cg}$  o  $\nu_{cg}$ . (b) se puede ajustar con la ecuación  $F_{\text{TR}} = F_0(1 - a \log(1 + v_0/v))$  en 4 órdenes de magnitud en la velocidad. Se obtiene  $a = 0,20$  y  $v_0 = 5 \times 10^3\text{nm/s}$ . **Análisis:** Esta observación es tradicionalmente entendida mediante el modelo PTT a partir del cual se vincula a  $v_0$  con la frecuencia máxima de saltos prematuros,  $\nu_{\mathcal{E}0}$ , en un potencial de período  $\ell_{\text{PT}}$ . Al considerar  $\ell_{\text{PT}} \approx 0,5\text{nm}$  obtenemos  $\nu_{\mathcal{E}0} := v_0/\ell_{\text{PT}} \approx 10^4\text{hz}$ . Además, el modelo establece que  $a = \ln(10)k_bT/\delta\mathcal{E}_{\text{pin}}$ , i.e. la pendiente en escala logarítmica en base exponencial es el cociente entre la energía térmica y la barrera de energía que un elemento debe superar para avanzar. Tomando  $k_bT = 0,25\text{meV}$  obtenemos  $\delta\mathcal{E}_{\text{pin}} \approx 125\text{meV}$ . Notoriamente esta pendiente es la misma que la que se observa a humedad ambiente (casos 11 y 12), pero con la diferencia de que a humedad ambiente, existe un corrimiento con la escala de longitud del barrido. Según el análisis 11.5, al considerar el modelo de anclajes complementarios, este corrimiento se origina en el transporte NAS que aumenta la cantidad de agua en la región periférica, diferenciándose de la región donde se encuentran las estructuras de anclaje que presentan un debilitamiento temporal rápido observado como un fortalecimiento cinético, la cual asociamos a la región central. Si bien en una situación equivalente de baja humedad -como es la serie  $\mathbb{S}_b$ - obtenemos que  $\tilde{\nu} > \tilde{\lambda}$ , aquí la absorción por deslizamiento -caracterizado por  $\lambda_\uparrow$  - es relevante ya que debido a la elevada humedad, el sustrato tiene agua acumulada que pueda ser absorbida al desplazar la punta por arriba. Por la misma razón, la pérdida de agua por desplazamiento -caracterizado por  $\lambda_\downarrow$ - disminuye. Ambas tendencias hacen que  $\tilde{\lambda}$  aumente. Esto es consistente con la observación [13.1.a] que muestra que el contacto es húmedo a barridos grandes. Concluimos que la absorción de agua que se produce a barridos grandes ocurre en la región central y no en la región periférica como ocurre a barridos pequeños y humedad ambiente. En el marco planteado, esto debe ser así porque no hace falta aplicar un corrimiento a cada tamaño de barrido para observar el fortalecimiento cinético. Más aún, esto indica que  $\tilde{\lambda} > \tilde{\nu}$ .

**Observación 13.3, Serie  $\mathbb{S}_b$ , Fig. 3.23b:** A humedad ambiente  $F_{\text{TR}}(v)$  presenta debilitamiento cinético logarítmico ( $\nu_{cg} = 1\text{hz}$ ). En el rango de velocidades presentado resulta prácticamente indistinguible el ajuste  $F_0(1 + a_{\text{ads}}/(1 + v/v_0))$  con  $a_{\text{ads}} = 2$  y  $v_0 = 100\text{nm/s}$  del ajuste  $F_0(1 - a_\ell \log(1 + v_0/v))$  con  $a_\ell = -1,44$  y  $v_0 = 350\text{nm/s}$ . La diferencia radica en la saturación o divergencia a bajas velocidades. **Análisis:** Consideramos que estamos en una situación equivalente a la serie  $\mathbb{S}_b$  del caso 11, donde  $\tilde{\nu} > \tilde{\lambda}$  y el volumen de la región periférica no es lo suficientemente grande para observar debilitamiento cinético al variar la frecuencia de barrido. Físicamente, entendemos que existe un crecimiento radial de un puente de agua al disminuir el tamaño de barrido, pero el tamaño del puente de agua formado para un dado  $\ell_{cg}$ , es muy chico para poder apreciar un crecimiento polar de un puente de agua como





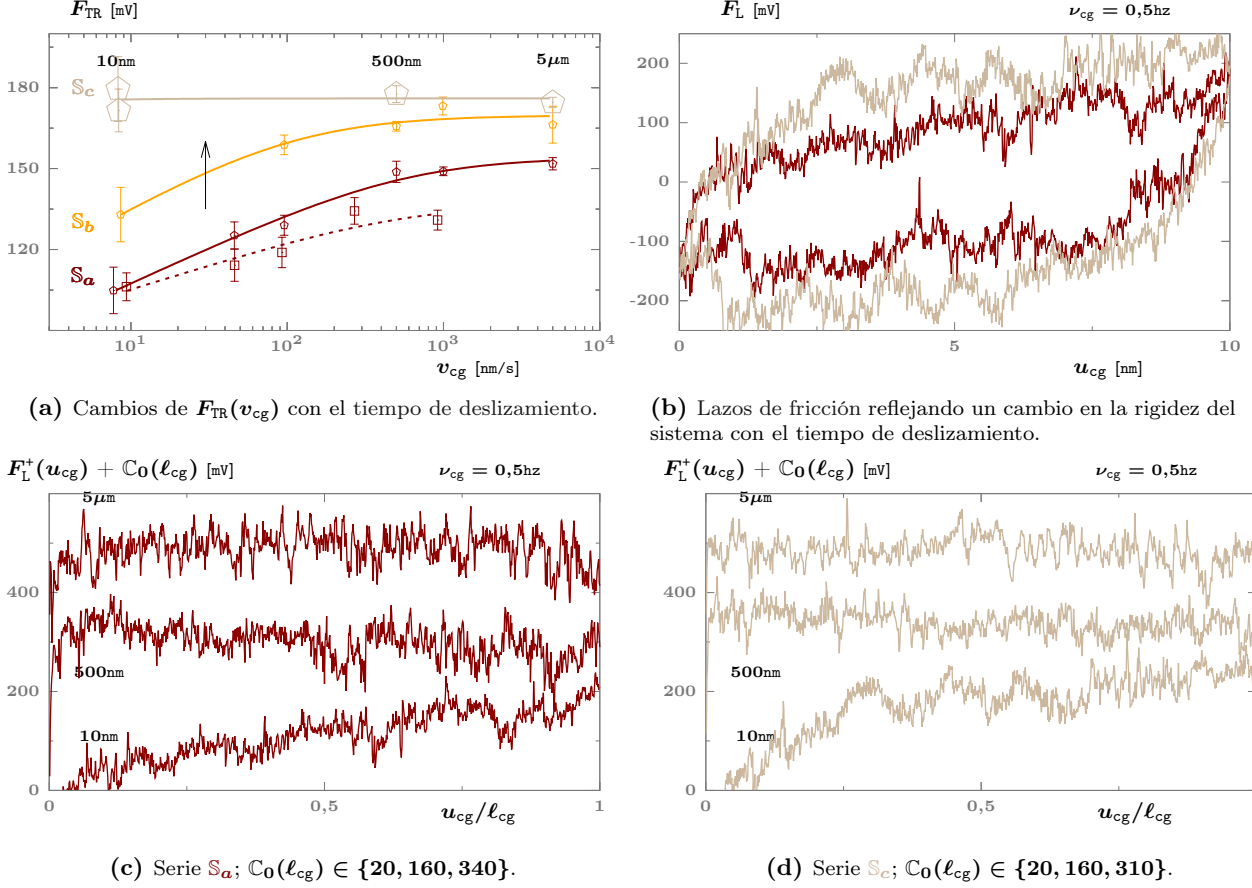
**Figura 3.23:** Caso 13. (a,b) Pentágonos vacíos indican mediciones de rozamiento,  $F_{\text{TR}}$ , fijando la frecuencia de barrido,  $\nu_{cg} = 1\text{hz}$ . (a) Pentágonos grandes indican mediciones en estado cuasi-estacionario y pentágonos chicos indican puntos que se alejan de dicho estado. (b) Pentágonos grandes indican mediciones en estado estacionario y pentágonos chicos aún no han alcanzado dicho estado. (a,b) Con cuadrados, círculos y triángulos se indican mediciones de  $F_{\text{TR}}$  donde se fija el tamaño de barrido ( $l_{cg} \in \{20; 500; 5000\}\text{nm}$  respectivamente) y se varía la velocidad cambiando  $\nu_{cg}$  en el rango  $[0,1 : 10]\text{hz}$ . Las flechas grises indican cambios abruptos en  $l_{cg}$  de  $500$  a  $10\text{nm}$  y  $2000$  a  $200\text{nm}$  realizados al final de las series. En (c) el sistema se aleja del estado cuasi-estacionario (línea continua) y en (d) el sistema tiende al estado estacionario (símbolos pequeños vacíos). Las flechas negras verticales indican la evolución de los puntos que no están en estado estacionario. (a) Se estima que a tiempos largos el sistema con humedad elevada va a evolucionar como lo hace el sistema en la figura 3.24. Los datos están normalizados por  $F_\infty$  que representa el valor de rozamiento a alta velocidad. Se realizan ajustes de la forma  $F_{\text{TR}}/F_\infty = 1 - a \log(1 + v_0/v)$ . Las líneas punteadas son ajustes fijando  $l_{cg}$ , mientras que las líneas continuas negras se varía  $l_{cg}$ . (c,d) Señal lateral  $F_L^+$  en función de la posición del punto de carga,  $u_{cg}$ , normalizada por  $l_{cg}$ . Para cada  $l_{cg}$ , el valor absoluto de  $F_L$  se modificó con una constante  $C_0$  de manera de mejorar la visualización.

sucede en la serie  $\mathcal{S}_c$  del caso 11 y en la serie  $\mathcal{S}_b$  del caso 12.

En síntesis, este caso es el único en donde hemos podido comparar la respuesta cinética de un sistema NASAH a humedad ambiente con la del mismo sistema a humedad elevada. Entendemos que durante cierto tiempo inicial, a humedad elevada el rozamiento de la región central originada en los apexes y el agua proveniente de la absorción por deslizamiento es mayor al rozamiento de la región periférica originada en el agua proveniente del transporte NAS. A partir del modelo PT estimamos que la energía de anclaje de las estructuras de anclaje de la región central es de unos  $125\text{meV}$ . Luego de un transitorio, observamos un fortalecimiento temporal a barridos menores presuntamente debido a la acumulación de agua en la región periférica (flechas negras verticales de la figura 3.23). Este proceso de envejecimiento también está presente en las mediciones a humedad ambiente; más aún, se manifiestan con mayor intensidad. A partir del modelo de anclajes complementarios interpretamos que dicha intensidad depende de la diferencia entre la cantidad de estructuras de anclaje en el estado inicial respecto al estado de equilibrio. El estado inicial está dado por la cantidad de agua absorbida a barridos grandes, la cual es mayor a humedad elevada y por ende, en dicho caso hay una intensidad del proceso de envejecimiento menor.

#### Caso 14, Fig. 3.24: normal baja y tiempos cortos

Se presentan tres series de medición consecutivas con la punta  $\mathbb{P}_a$ :  $\{\mathcal{S}_a; \mathcal{S}_b; \mathcal{S}_c\}$ ; con  $N_{\text{TR}}/N_{\text{adh}} = 1,14$  y humedad ambiente. El perfil típico de la señal lateral se presenta en las figuras 3.24c y 3.24d. En la serie  $\mathcal{S}_a$ , inicialmente se fija  $l_{cg}$  en  $50\text{nm}$  y se varía  $\nu_{cg}$  entre  $0,1$  y  $10\text{hz}$  (Serie  $\mathcal{S}_a^1$ ). Luego se fija  $\nu_{cg}$  en  $0,5\text{hz}$  y se varía  $l_{cg}$  entre  $10\text{nm}$  y



**Figura 3.24:** Caso 14. Se presentan tres series de rozamiento consecutivas  $\{S_a, S_b, S_c\}$  desde que la punta entra en contacto ( $S_a$ ) hasta que llega a un estado estacionario ( $S_c$ , pentágonos grandes). (a)  $F_{TR}(v_{cg})$  fijando la frecuencia de barrido (Pentágonos corresponden a  $\nu_{cg} = 0,5\text{hz}$  y  $\ell_{cg}$  entre  $10\text{nm}$  y  $5\mu\text{m}$ ). Cuadrados corresponden a una serie inicial donde se fijó la escala de los deslizamientos en  $50\text{nm}$  variando  $\nu_{cg} \in [0,1 : 10]\text{hz}$ . (c,d) Señal lateral  $F_L^+$  en función de la posición del punto de carga,  $u_{cg}$ , normalizada por  $\ell_{cg}$  para las series  $S_a, S_c$  respectivamente. Para cada  $\ell_{cg}$ , el valor absoluto de  $F_L$  se modificó con una constante  $C_0$  de manera de mejorar la visualización.

$5\mu\text{m}$ , (Series  $\{S_a^2; S_b; S_c\}$ ).

**Observación 14.1, Serie  $S_a$ , Fig. 3.24a:** (Idem Obs. 13.2) Al comparar las primeras series ( $S_a^1$  y  $S_a^2$ ) se observa: (a) que durante cierto tiempo (mientras dura la serie  $S_a$ ) es prácticamente equivalente variar la velocidad cambiando  $\ell_{cg}$  o  $\nu_{cg}$ , i.e. los efectos de escala son mínimos; (b) que ambas series presentan fortalecimiento cinético logarítmico que satura a gran velocidad. **Análisis:** Esto se observa también cuando el sistema presenta humedad elevada (Obs. 13.2), solo que aquí el transitorio es más corto. Consideramos que en ambos casos, la contribución predominante del rozamiento se origina en los apices y en moléculas de agua de la región central. Esto se puede ver porque inicialmente (serie  $S_a$ ) no hay efectos de la escala de longitud de los deslizamientos que de acuerdo a los casos previos analizados se deben al agua absorbida en la región periférica. Entendemos que inicialmente, la densidad de agua absorbida en dicha región no depende de  $\ell_{cg}$  porque su valor es bajo respecto a su valor de equilibrio:  $\theta_{pin|a} \approx 0 < \theta_{ss|a}$ .

**Observación 14.2, Figs. 3.24a y 3.24b:** Se observa un fortalecimiento temporal lento desde  $\ell_{cg} = 10\text{nm}$  hasta  $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$ , llegando a un estado estacionario en la serie  $S_c$ . **Análisis:** Dado que el aumento en  $F_{slip}(t)$  es significativo a escalas grandes ( $\ell_{cg} = 5\mu\text{m}$ ) interpretamos que inicialmente el sustrato se encuentra con poca cantidad de agua absorbida y al establecer contacto, la absorción por deslizamiento favorece la absorción en la región central. Al igual que en el análisis 8.2 la existencia de agua en la región central la asociamos a la observación de que la pendiente de  $F_L(u_{cg})$  en la parte estática en la descarga,  $k_{ef}^-$ , es mayor a la pendiente durante la carga,  $k_{ef}^+$  (Fig. 3.24b). Esto es apoyado por las observaciones realizadas en el caso 2 donde es claro la existencia de un condensado rígido en la banda TR. Por otro lado, a partir del modelo de anclajes complementarios entendemos que la estabilización de la serie  $S_c$  corresponde a que  $\tilde{\nu} \approx \tilde{\lambda}$ .

En este caso concluimos que cuando la compresión es baja, la banda TR se puede analizar en términos de una sola variable de estado, consistente con el hecho de que a baja compresión el volumen de la región periférica es pequeño.

Además, este caso muestra que a barridos grandes y carga normal baja la región central puede absorber agua, no solo a humedad elevada como en el caso 13, sino también a humedad ambiente.

### Síntesis y conclusiones (casos 11:14)

Observamos que la fenomenología característica de sistemas NASAH en ambientes con temperatura y humedad moderadas es la siguiente: fijadas adecuadamente las condiciones ambientales (humedad y temperatura, Sec. 1.2.3) y el protocolo de carga (normal  $N_{cg}$ ; rigidez de la carga,  $k_{cg}$ ; amplitud y frecuencia de la carga cíclica cuasiestática tangencial,  $\ell_{cg}$  y  $\nu_{cg}$  respectivamente;), el rozamiento cinético aumenta con el tiempo de deslizamiento en un rango de tiempos logarítmico. Este fortalecimiento temporal pierde intensidad a humedad alta ( $RH \lesssim 100\%$ ), a cargas normales bajas ( $N_{TR} \lesssim N_{adh}$ ) y a alta velocidad ( $v_{cg} \gtrsim 10^3 \text{ nm/s}$ ). Cuando el fortalecimiento temporal es significativo el tiempo comienza a contar luego de un cambio en las condiciones de medición que altere la configuración de la banda TR, e.g. al poner en contacto la punta y el sustrato, al aumentar la compresión o al cambiar el tamaño de barrido. Todo fortalecimiento temporal observado lo asociamos directa o indirectamente con un aumento de la cantidad de agua en la banda TR. Mostramos que una de las consecuencias de la existencia de múltiples procesos de anclaje y flujo vinculados al agua es que el rozamiento de sistemas NASAH no está unívocamente determinado por la velocidad de deslizamiento (Obs. 11.2), i.e.  $F_{TR}(\ell_{cg}) \neq F_{TR}(\nu_{cg})$ . Las experiencias realizadas son poco frecuentes ya que lo usual es fijar la escala de deslizamiento y variar el tiempo que se tarda en recorrer dicha distancia.

En los casos 4 y 5, al aumentar la humedad, primero observan un efecto a baja velocidad -e.g. aumento de la pendiente del régimen de debilitamiento cinético- y luego observan un aumento del rozamiento a alta velocidad. Aquí en los casos 12 a 14 observamos el mismo efecto pero al aumentar la compresión o el tiempo de deslizamiento. Entendemos esto en base a la existencia de tres procesos de anclaje: reestructuración de la banda TR ( $\Theta_b$ , Obs. 11.1;11.4) asociada a una hidroxilación o suavizado de los apices, crecimiento radial de un puente de agua global ( $\Theta_d$ , Obs. 11.8) o crecimiento polar de un puente de agua global ( $\Theta_e$ , Obs. 11.8). La hidroxilación ya fue previamente identificada en los casos 1 y 10 y logra aumentar la capacidad de formación de estructuras de anclaje. Alternativamente, un suavizado de los apices logra aumentar el volumen de la banda TR y en consecuencia la capacidad de almacenar agua. También identificamos una acumulación de poca cantidad de agua en la región central en menos de 0,5s ( $\Theta_a$ , Obs. 11.1), responsable de una adhesión significativa comparado con su contraparte seca y baja comparado con la formación de puentes de agua macroscópicos dentro de la región periférica. El crecimiento radial de un puente de agua ya fue presentado por Noel *et al.* (2012) como proceso de envejecimiento de un amplio espectro de sistemas NASAH (caso 7). El crecimiento polar de un puente de agua no lo hemos visto postulado en ninguna referencia.

Por otro lado, medimos el rozamiento en 4 órdenes de magnitud en la velocidad ( $v \in (10 : 10^5) \text{ nm/s}$ ) y observamos claramente la saturación a alta velocidad usualmente asociada a una saturación de efectos térmicos responsables de una ruptura prematura de estructuras de anclaje ( $\Theta_c$ , Obs. 11.5, Fig. 3.23). Con estas mediciones, sin necesidad de calibrar las fuerzas aplicadas, al normalizar por el valor de rozamiento a alta velocidad,  $F_\infty$ , podemos determinar la barrera de energía promedio de una estructura de anclaje de la región central,  $\delta\mathcal{E}_{pin}$ , a partir de la pendiente de  $F_{TR}/F_\infty$  vs.  $\ln(v_{cg})$ :  $\delta\mathcal{E}_{pin} = k_b T/a_e$ . Al cambiar distintas puntas y sustratos -siempre en sistemas  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_x$ - obtenemos consistentemente  $\delta\mathcal{E}_{pin} \approx 125 \text{ meV}$ .

### 3.2.4. Síntesis y conclusiones

Los sistemas NASAH, compuestos por una aspereza nanométrica en contacto con un sustrato en un ambiente con cierta humedad, representan la unidad mecánica más pequeña en escala mayor a la atómica y por ende los consideramos como el ejemplo de la banda TR más pequeña. Desde un punto de vista tecnológico, su estudio busca facilitar el control de sistema micro-electro-mecánico. Sin embargo, su relevancia trasciende la escala nanométrica ya que los nanocontactos componen sistemas de mayor tamaño cuyas respuesta mecánica depende de procesos que ocurren en la nanoescala. Desde la ciencia básica, su estudio pretende contribuir a una descripción física de las fuerzas que ocurren en pequeñas escalas y a partir de ellas deducir las fuerzas en escalas mayores.

En la sección 3.2 hemos presentado una serie de casos que utilizan un SPM como herramienta de estudio. Este microscopio utiliza una punta sólida con radio de curvatura nanométrico montada sobre una palanca micrométrica cuya deflexión vertical y torsional se utiliza como sensor de las fuerzas de contacto involucradas (del orden de los nanonewtons). Al analizar la respuesta temporal y cinética de dichas fuerzas surge la necesidad de distinguir dos regiones espaciales dentro de la banda TR, por lo que proponemos el modelo NASAH centro-periferia, el cual considera las longitudes características del agua en relación a la morfología de la banda TR. En general, la punta o el sustrato son susceptibles a ser oxidados de manera que presentan cierto grado de afinidad química al agua. El análisis realizado sobre la literatura y nuestras experiencias nos permite obtener un panorama amplio respecto al rol del agua en sistemas NASAH. Por un lado, proponemos el modelo cinético de transporte NASAH el cual identifica distintos procesos del agua que pueden ocurrir durante el deslizamiento de un sistema NASAH. Por otro lado, concluimos que si bien el agua -proveniente de la humedad del ambiente- se comporta como un fluido estructural que adhiere

nanocontactos, también favorece que los sistemas NASAH respondan de forma suave a la carga externa en lugar de presentar una respuesta umbral frágil, i.e. funciona como un lubricante.

**Modelo NASAH centro-periferia** Proponemos que la geometría nanométrica y la topografía subnanométrica de la punta y el sustrato, en conjunto con las longitudes características del agua van a determinar la existencia de dos regiones espaciales muy diferentes en las cuales esperamos que se desarrollen procesos diferentes. Por un lado, está la región central que se puede aproximar por un cilindro chato cuyo espesor fluctúa alrededor de unas pocas unidades atómicas por lo que las moléculas de agua se manifiestan individualmente. Por otro lado, está la región periférica cuya extensión esta determinada por la condición de equilibrio termodinámico entre agua condensada y el vapor de agua del ambiente. En esta región las moléculas de agua se manifiestan colectivamente. En conjunto estas dos regiones forman la banda TR de un sistema NASAH.

**Modelo cinético de transporte NASAH** Aplicamos el modelo de anclajes complementarios al ingreso/egreso de agua en la banda TR de un sistema NASAH. El término de fortalecimiento temporal,  $\nu_{\uparrow}$ , lo asociamos a la observación de que la punta de un SPM funciona como una fuente inyectora de los vapores del ambiente hacia el sustrato. A este fenómeno lo llamamos transporte NAS, debido a que la aspereza nanométrica induce el transporte de agua hacia el sustrato. El término de debilitamiento temporal,  $\nu_{\downarrow}$ , lo asociamos a una expulsión por vibración, basado en la observación de que la frecuencia de resonancia torsional de las micropalanca de los sistemas NAS influye significativamente en su respuesta cinética. Aquí consideramos que dicha vibración torsional estimulada por efectos térmicos reduce la separación durante la oscilación de la punta, expulsando las moléculas de agua de la banda TR. También asociamos este término a reacciones químicas que consumen agua y a la movilidad del agua en el sustrato, ambos procesos favorecidos en sustratos hidrofílicos. El término de fortalecimiento cinético,  $\lambda_{\uparrow}$ , lo asociamos a una absorción por deslizamiento que ocurre cuando la punta se desplaza sobre una zona donde hay agua adsorbida disponible para ingresar a la banda TR. El término de debilitamiento cinético,  $\lambda_{\downarrow}$ , lo asociamos a una pérdida por deslizamiento que ocurre cuando la punta se desplaza y deja detrás parte de las moléculas de agua debido a la afinidad química con el sustrato.

**Agua como adhesivo** Concluimos que en las condiciones experimentales usuales en las que se miden curvas de fuerza<sup>15</sup> el agua se encuentra siempre presente en la banda TR y fijadas las condiciones de medición, existe una humedad por debajo de la cual el agua se comporta como adhesivo, i.e. aumenta la fuerza de adhesión respecto al mismo sistema en ultra alto vacío.<sup>16</sup> Este comportamiento se entiende en la literatura considerando la existencia de un puente de agua líquido formado por condensación capilar cuya forma convexa genera una diferencia de presión que adhiere la punta al sustrato (Sedin & Rowlen, 2000; Xiao & Qian, 2000). Sin embargo, notamos que existe amplia evidencia que señala que el agua se comporta como adhesivo incluso en situaciones de baja humedad, donde no puede haber condensación capilar. Postulamos que moléculas de agua ingresan individualmente en la región central de espesor subnanométrico, i.e. el espesor es muy pequeño para la formación de puentes de agua nanométrico. Para formalizar esta idea se necesitan mediciones de las fuerzas de contacto, variando la humedad de forma logarítmica, i.e. analizar en mayor detalle la región de  $RH < 1\%$ . Sin embargo, como comentamos a continuación, consideramos que este fenómeno de absorción de moléculas de agua en la región central también se manifiesta en condiciones ambientales normales al aplicar cargas de corte.

**Agua como anti-deslizante** Al analizar experiencias de fricción observamos que el agua puede comportarse como lubricante o anti-deslizante, i.e. disminuye o aumenta el rozamiento respectivamente. Dado que el agua se comporta como adhesivo, el primer caso puede parecer contraintuitivo, y se observa excepcionalmente en experiencias en mica (Piner & Mirkin, 1997). Esto ha sido claramente presentado por Nasrallah (2011), aunque no analizado. El caso más común es el de sistemas donde el agua actúa como adhesivo y anti-deslizante simultáneamente, incluso a humedades muy bajas (Opitz *et al.*, 2003,  $p_{\text{vap}} < 10^{-6}$  mbar), (Jinesh & Frenken, 2008,  $RH = 5\%$ ), (Li *et al.*, 2011,  $RH = 1\%$ , Mat. Sup.). Como recién mencionamos, entendemos que cuando la humedad es baja, el agua se encuentra en la región central sin poder formar un puente de agua descripto por la ecuación de Kelvin (Ec. 1.19). Analizamos los casos aquí presentados -en condiciones ambientales normales- considerando que el agua en la región central se manifiesta principalmente a alta velocidad cuando no hay tiempo para que se desarrollen otros procesos de anclaje y flujo

<sup>15</sup>Nos referimos a los casos donde el piezoeléctrico solo mueve a la micropalanca en la dirección vertical, i.e.  $\ell_{cg} = 0$ , y la velocidad de carga y descarga vertical es tal que el tiempo de vida del contacto,  $t_{\text{cont}}$ , es suficiente para que se pueda acumular agua. El tiempo más chico de procesos de agua a humedad ambiente que hemos visto reportado es del orden de milisegundos por lo que consideramos que se debe cumplir la condición  $t_{\text{cont}} \gtrsim \text{ms}$ . Por otro lado, para que el agua se comporte como adhesivo, el sistema debe tener una rugosidad,  $w_h$ , nanométrica o menor:  $w_h < 100\text{nm}$ .

<sup>16</sup>Esto no sucede si la humedad es suficientemente alta (e.g. si  $p_{\text{vap}}$  se encuentra cerca de  $p_{\text{sat}}$ , i.e.  $RH \rightarrow 100\%$ ) durante un tiempo suficientemente largo como para que se forme una capa de agua fluida cuyo espesor supere ampliamente a la rugosidad del sistema. De hecho para eliminar los efectos de meniscos de agua en la adhesión se suele realizar la medición con la punta sumergida en agua, e.g. Chang *et al.* (2017).



vinculados al agua de mayor tamaño (en la región periférica). De hecho, nuestros resultados son consistentes con que dichas moléculas absorbidas en la región central se comporten como apexes de la punta, cuya dinámica puede ser descrita por el modelo PTT con una barrera de energía característica,  $\delta\mathcal{E}_{\text{pin}}$ , que se resiste al deslizamiento y es superada prematuramente por activación térmica. Sin necesidad de calibrar las fuerzas, al normalizar por el valor de rozamiento a alta velocidad, estimamos que  $\delta\mathcal{E}_{\text{pin}} \approx 125\text{meV}$ . Por otro lado, observamos que cuando el volumen de la región periférica es suficientemente grande -esto se logra aumentando la compresión o el tiempo de deslizamiento- ocurren dos procesos de anclaje y flujo vinculados al agua que aumentan el rozamiento al disminuir su velocidad. Uno lo identificamos con un crecimiento radial de un puente de agua, el cual crece al disminuir el tamaño de barrido. Cuando fijamos el tamaño de barrido, el menisco tiene una extensión radial fija y al disminuir la frecuencia de barrido se puede dar el crecimiento polar de un puente de agua.

**Agua como lubricante reactivo** Concluimos que la presencia de agua en la banda TR puede inhibir o facilitar una respuesta frágil, dependiendo de la afinidad química al agua relativa entre la punta y el sustrato así como del tiempo de contacto. En óxidos, la formación de enlaces químicos es favorecida por la presencia de agua. Estos enlaces producen una respuesta frágil en el arranque de un sistema forzado. Para formarse necesitan una escala de tiempo mínima del orden del segundo, por lo que sus efectos cinéticos se pueden apreciar a velocidades menores al nanómetro por segundo, la cual se encuentra en el límite inferior de las velocidades alcanzadas en nuestro experimentos y los presentados en la literatura. Por otro lado, los enlaces dispersivos están originados en el contacto de apexes. Estos enlaces se forman instantáneamente por lo que sus efectos cinéticos se observan en todo el rango de velocidad analizado [ $1 : 10^5$ ]nm/s. Para este tipo de contactos, la presencia de agua inhibe las correlaciones entre los apexes, por lo que evita una respuesta frágil, i.e. un deslizamiento abrupto y global de la punta. En este marco, postulamos que la existencia de agua es la razón por la cual -en condiciones ambientales normales- lo más común es que los sistemas NASAH presenten una respuesta dúctil, i.e. un deslizamiento suave donde los deslizamientos de cada apex están decorrelacionados. En este sentido, podemos decir que el agua funciona como un lubricante, i.e. por más que no disminuye el rozamiento, el agua suaviza la respuesta mecánica.

**Fenómenos temporales lentos** Como el rozamiento aumenta en el tiempo durante el proceso de limpieza (caso 11) entendemos que esto se debe a otro proceso diferente, por lo que consideramos la existencia de otro proceso de anclaje que asociamos a una reestructuración de la punta como puede ser la hidroxilación o suavizado de los apexes. De acuerdo al modelo NASAH centro-periferia, es esperable que las reacciones químicas con los hidroxilos ocurran en la región central y el aumento de la fricción cinética se deba a un aumento de la cantidad de agua en la región periférica. En este contexto, la limpieza puede implicar una pérdida de agua en la región central, ya sea reaccionando químicamente para hidroxilar la punta o en un traspaso de agua de la región central hacia la periferia.

### 3.3. Apéndice: detalles en los experimentos de sistemas NASAH

En esta sección primero presentamos al instrumento utilizado para caracterizar los sistemas NASAH discutidos en la sección 3.2 y luego mostramos algunos desafíos que hemos tenido que enfrentar al realizar dicha caracterización.

#### 3.3.1. Microscopio de Barrido por Sonda (SPM)

El microscopio de barrido de sonda (SPM), también conocido como microscopio de fuerza atómica, es usualmente conocido por su capacidad de medir la topografía en escalas nano y micro métricas. El funcionamiento del SPM utilizado en esta tesis es uno de los más comunes. Consiste en una punta montada sobre una micro-palanca ('cantilever') cuyo movimiento es controlado por un piezoeléctrico del tipo 'Lead Zirconate Titanate'. La deflexión del 'cantilever' es un indicador de las interacciones que existen entre la punta y el sustrato. Por ejemplo cuando la punta y el sustrato están en contacto, la deflexión vertical es una medida de la fuerza normal y la deflexión lateral es una medida de la fuerza de fricción. Como se muestra en la figura 3.25, la deflexión de la micro-palanca se mide haciendo incidir un laser sobre el mismo de manera que su reflexión es detectada en un fotodiodo.

A continuación comentamos acerca de las ventajas y desventajas que observamos en este sistema experimental. Notoriamente, consideramos que la gran capacidad del SPM para detectar fuerzas de muy diversos orígenes, es por un lado, su principal fortaleza, pero a la vez su principal dificultad.

#### Ventajas: extremadamente versátil

- **Variedad de técnicas:** En contraste con otros equipos que están diseñados solo para medir propiedades específicas, este es un instrumento muy versátil, en el sentido de que presenta la posibilidad de utilizar varias técnicas para



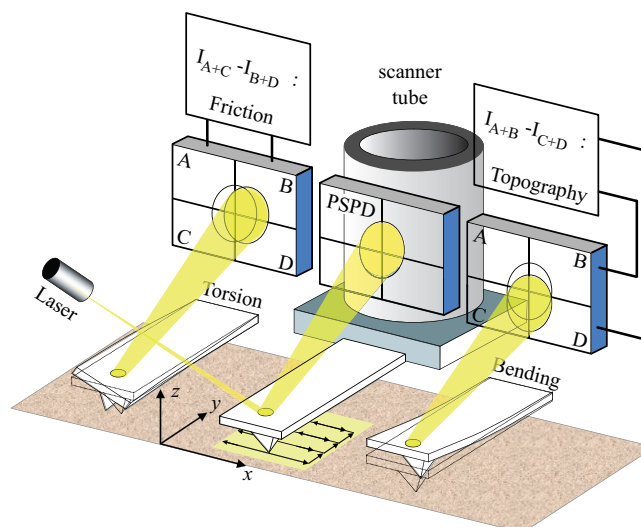


Figura 3.25: (Palaci, 2007) Esquema del microscopio de barrido de sonda utilizado.

medir propiedades muy distintas con un mismo equipo.<sup>17</sup> En la mayoría de los centros de investigación, los recursos económicos son limitados, y la versatilidad de los SPM puede ser un aspecto crítico a considerar a la hora de elegir desarrollar o comprar un nuevo equipo experimental.

- **Variedad de sistemas:** Las dos principales ventajas que cuenta este tipo de SPM respecto de los originales basados en corrientes túnel (STM) para detectar la deflexión de las micropalanca, es que además de medir sustratos conductores puede medir sustratos aislantes; más aún, no necesita condiciones de vacío.

**Desventajas: extremadamente sensible** Este microscopio presenta varias dificultades:

- **Sensibilidad:** una dificultad general de los SPM es que son sensibles a tantas interacciones que es fundamental conocer el equipo para poder aislar aquellas que uno no desea estudiar. Por ejemplo, es muy sensible a contaminantes que se adhieren a la punta.
- **Caracterización del contacto:** Muchas interpretaciones de las mediciones se dificultan ya que la caracterización del contacto suele ser indirecta o ex-situ. En general, no resulta claro la geometría del contacto ni los procesos que ocurren entre la punta y el sustrato<sup>18</sup>. En algunas ocasiones, ayuda medir la geometría de la punta con microscopios electrónicos SEM o TEM. En dichos casos, lo más común es utilizarlo antes y/o después de las mediciones con el SPM, aunque existen algunos equipos en los cuales ambos microscopios están integrados y pueden operar simultáneamente (e.g. Jacobs *et al.*, 2013).
- **Reproducibilidad y comparación.** La gran sensibilidad y falta de caracterización del contacto hacen difícil reproducir las condiciones experimentales precisas para comparar resultados (e.g. Sedin & Rowlen, 2000).

El SPM es un instrumento muy versátil. En nuestro trabajo nos interesa utilizarlo para estudiar **nanocontactos**, i.e. la banda TR en escala nanométrica,  $L \in (1 : 100)\text{nm}$ . Para esto se utilizan puntas con curvatura nanométricas montadas sobre **micropalanca** que servirán para detectar las fuerzas involucradas en el **contacto de la punta y un sustrato**. Para estudiar microcontactos, se puede utilizar el mismo sistema experimental pero con microesferas pegadas con resina epoxy alrededor de la punta sobre la micropalanca.

Las puntas y micropalanca son el último eslabón en la cadena que forma el complejo sistema de medición del SPM. Son elementos comercializados en el mercado de la nanotecnología y existe una gran variedad. A grandes rasgos, el sistema punta-micropalanca utilizado va a determinar la presión ejercida sobre el contacto estudiado. Por un lado, la rigidez de la micropalanca va a determinar la magnitud de las fuerzas externas aplicadas. Por otro lado, la forma, tamaño y estructura de la punta -i.e. su morfología- va a determinar la magnitud de la fuerza de adhesión existente y también el mínimo área de contacto. Si bien son elementos comerciales, la dispersión existente en sus dimensiones es tal que deben ser medidas de forma independiente -e.g. mediante un SEM- si se necesita un cálculo preciso de las fuerzas involucradas. Además, parámetros como la geometría de la punta o su curvatura pueden cambiar

<sup>17</sup>Referimos al lector a (Levy & Maaloum, 2002) y las referencias allí citadas para ver ejemplos de aplicación del SPM como medición de la intensidad de enlaces químicos, las propiedades mecánicas de macromoléculas, propiedades mecánicas de sustratos inertes o biológicos en la nanoescala (Thome *et al.*, 2009), propiedades ferroeléctricas (Paruch & Guyonnet, 2013) o magnéticas, nanolitografía.

<sup>18</sup>e.g. flujo de agua entre la punta y el sustrato Piner & Mirkin (1997).

luego de ser usados. Por ejemplo, luego de establecer contacto, material del sustrato puede ser adherido a la punta cambiando su forma o en situaciones de altas presiones y condiciones de humedad suele también existir daños o desgaste triboquímico de la punta.

**Énfasis:** Los valores nominales de los parámetros que caracterizan a las puntas y micropalanca comerciales son solo estimativos y deben ser usados solo para obtener una idea de su orden de magnitud.

### Micropalanca ('cantilevers')

A continuación mencionamos las características principales de las micropalanca utilizadas en los SPM.

**Morfología** La micropalanca más utilizada es una barra fina y larga de escala micrométrica. Si llamamos  $y$  al eje longitudinal,  $x$  al transversal, entonces la barra tiene dos caras en el plano  $xy$  y dos extremos principales a lo largo del eje  $y$ . Con esta convención podemos caracterizar a sus dimensiones  $\ell_y \gg \ell_x \gg \ell_z$  con  $\ell_y \sim 100\mu m$ . Alternativamente se suele usar dos barras iguales unidas con la forma de una letra  $V$ . Estas forma le dan mayor estabilidad al sistema y son preferidas para realizar mediciones de topografía.

**Sistema de detección óptico** Uno de los extremos de la barra se mueve rígidamente con el piezoeléctrico. Sobre la cara que da hacia el sustrato cerca del extremo opuesto al piezoeléctrico se monta una punta más pequeña que sirve para interactuar a escalas menores con el sustrato. La idea es que las deflexiones de la barra originadas en la interacción de la punta con el sustrato y en los movimientos del piezoeléctrico son detectadas por un láser que incide sobre la cara opuesta a la punta. Para mejorar la reflexión del láser se suele depositar una película de un material reflectante como oro en dicha cara. Para redirigir el laser correctamente hacia el sistema óptico de detección, la micropalanca se encuentra inclinada alrededor de unos  $79^\circ$  respecto al eje que marca el movimiento vertical del piezoeléctrico.

**Frecuencias de resonancia** Como todo sistema mecánico, su geometría y masa van a determinar sus frecuencias de resonancia, i.e. si son forzados periódicamente, existen varias frecuencias específicas a las cuales la amplitud de la oscilación aumenta respecto de la amplitud de la fuerza externa. Esto sucede tanto al aplicar cargas en la dirección normal como al torsionar la barra, i.e. existen modos de oscilación normales y torsionales.

**Rigidez** Los modos de frecuencia más baja caracterizan la rigidez del sistema en una dada dirección. Esta rigidez  $k$  introducida en la sección 1.2.4 como la respuesta reversible de un sólido ante una pequeña carga es el parámetro más importante que presenta la micropalanca ya que va a determinar el orden de magnitud de las fuerzas aplicadas.

**Fuerzas externas** La idea es trabajar en el límite en que las deflexiones normales  $u_z$  o torsiones  $u_x$  de la barra son suficientemente pequeñas como para que sean deflexiones elásticas y poder calcular la fuerza aplicada mediante la ley de Hook:  $F = ku$ . En la dirección normal esto se logra controlando el deslizamiento del piezoeléctrico y en la dirección tangencial, la magnitud de la fuerza de rozamiento responsable de la torsión va a estar determinada principalmente por la fuerza normal aplicada y el área de contacto entre la punta y el sustrato (Sec. 1.2.2). [Hu et al. \(1995a\)](#) analizan brevemente la dificultad de obtener mediciones de fuerzas absolutas y concluyen que cada micropalanca debe ser caracterizada por separado, o se debe usar una muestra de referencia. Sin embargo, se puede dar un estimativo del orden de magnitud de las fuerzas detectadas por un SPM estableciendo los rangos de las constantes  $k$  y las deflexiones  $u$ :

$$k \in (10^{-2}; 10^3) N/m; \quad u \in (10^{-1}; 10^2) nm \quad \Rightarrow \quad F \in (1pN; 100\mu N)$$

### Puntas ('tip')

A continuación mencionamos las características principales de las puntas utilizadas en los SPM.

**Geometría (micrométrica)** Si bien las puntas suelen ser llamadas puntas nanométricas en realidad son puntas de geometría micrométrica (e.g. Fig. 1.1c). En general presentan una altura perpendicular al plano de la micropalanca de decenas de micrones, i.e.  $\ell_z \sim 10\mu m$ . Pueden presentar geometrías muy diferentes, que deben ser tenidas en cuenta si se desea calcular el área de contacto, necesaria para calcular propiedades mecánicas del contacto. Para realizar indentaciones con altas presiones se suele usar puntas correspondiente a la esquina de un cubo, generalmente hecha de diamante. En contraste, cuando se desea tener mayor sensibilidad se suelen usar puntas de silicio crecidas por electrodeposición, resultando en una punta mucho más aguda de manera que la cantidad de material interactuando con el sustrato es mucho menor.

**Radio de curvatura (nanométrico)** Independientemente de la geometría, las puntas se pueden caracterizar mediante una curvatura finita<sup>19</sup> que denotamos  $R_{\text{tip}}$ , i.e. se observa que las geometrías se ‘redondean’ en la extremidad y en una parte de la punta pueden ser aproximados por una esfera de radio  $R_{\text{tip}}$ . Las puntas comerciales tienen un curvatura nominal entre 10 y 100nm, aunque hay puntas especiales de 5nm de radio muy sensibles a las interacciones con el sustrato que no suelen ser usadas para medir fricción ya que cambian su forma durante el rozamiento. Para medir  $R_{\text{tip}}$  se suele usar el SEM. Dos desventajas que hemos encontrado con este método es que la composición aislante de muchas puntas dificulta su visualización y además la resolución de dichos microscopios no suele ser suficiente para resolver puntas con  $R_{\text{tip}} \sim 10\text{nm}$ . Otro método que no hemos utilizado pero parece prometedor es llamado estimación ciega (‘blind estimation’), en el cual se desliza la punta por un sustrato especial compuesto por muchas puntas superfina y la forma de la punta se puede obtener a partir de un deconvolución de la imagen. Son muchas las publicaciones en nanotribología donde utilizan un SPM como instrumento de estudio y no reportan la curvatura de las puntas utilizadas (e.g. Riedo & Gnecco, 2004; Jinesh & Frenken, 2008). Conociendo  $R_{\text{tip}}$  junto con una estimación de las cargas normales aplicadas y fuerzas de adhesión involucradas se puede estimar las presiones medias de los contactos estudiados y así poder comparar adecuadamente distintas experiencias.

**Rugosidad (sub-nanométrica)** Lo más común a escalas sub-micrométricas, es considerar que la superficie de las puntas sean suaves de manera de poder aplicar la teoría de mecánica del continuo (Sec. 1.2.2). Sin embargo, en la última década se ha empezado a analizar los efectos de tener una rugosidad sub-nanométrica superpuesta a la curvatura principal caracterizada por el radio  $R_{\text{tip}}$  (Fig. 1.13). Recientemente Jacobs *et al.* (2013) han mostrado mediciones con un TEM donde se observa la rugosidad existente en puntas de un SPM con curvatura entre 17 y 115nm (Fig. 3.4).

**Rigidez** Las puntas se suelen tomar mucho mas rígidas que las micropalancas a donde están sujetas. (Lantz *et al.*, 1997) reporta valores para una punta de silicio con  $R_{\text{tip}} = 12\text{nm}$  de  $k_{\text{tip}} = 84\text{N/m}$  y luego al hacerla mas roma  $R_{\text{tip}} = 45\text{nm}$  y  $k_{\text{tip}} = 108\text{N/m}$

#### Detalles de nuestro sistema

- **Especificaciones técnicas del equipo utilizado** Microscopio D3000 con un controlador IV modelo ‘Extended TUNA’
- **Puntas y micropalancas** Utilizamos puntas comercializadas por Veeco, modelo DNP. Las puntas son de nitruro de silicio  $\text{Si}_3\text{N}_4$  son amorfas y presentan una capa de óxido amorfo que las recubren y permiten la formación de grupos hidroxilos volviéndolas parcialmente hidrofílica (Sec. 1.2.2). Las micropalancas son triangulares en forma de V.

#### Modos de operación y detección de fuerzas de contacto con SPM

En la sección 1.1.2 se introduce el concepto del potencial de interacción efectivo. A grandes rasgos, en la dirección normal al sustrato, este potencial es del tipo Lennard-Jones i.e. resulta de una parte atractiva a grandes distancias y una repulsiva a cortas distancias. Esta idea tan simple nos permite explicar en las próximas dos secciones los dos modos de operación más comunes en cualquier SPM: modo contacto y modo dinámico. En nuestro caso particular, el equipo utilizado es comercial y si bien viene provisto de un ‘software’ que permite el control del movimiento del piezoeléctrico y de la micropalanca utilizando alguno de los modos previamente mencionados, también tiene la posibilidad de usar un módulo especial que permite usar al equipo de manera no convencional. Este modo de operación lo llamamos modo manual y lo comentamos en la última sección.

**Modo contacto: potencial repulsivo** Al trabajar en modo contacto, la punta se encuentra en la zona repulsiva del potencial. Existe un parámetro denominado *setpoint* que regula la fuerza que la punta ejerce sobre el sustrato, o equivalentemente cuan adentro de la zona repulsiva del potencial se desea trabajar. El *setpoint* es un valor de referencia de la deflexión de la micropalanca respecto a su deflexión libre sin interacción, i.e. alejado del sustrato. En la situación donde la punta se desliza sobre el sustrato, se puede utilizar un circuito de retroalimentación (regulado por los parámetros IGain y PGain) el cual se refiere al circuito que regula la altura del piezoeléctrico (y consecuentemente la fuerza normal aplicada por la punta sobre el sustrato) de acuerdo al valor elegido de *setpoint*. El piezoeléctrico se moverá verticalmente oponiéndose a la deflexión producida por la interacción punta sustrato, de manera que la deflexión tienda a ser el valor de referencia. Altos valores de IGain y PGain implican que el piezoeléctrico responde más rápido. El control de este circuito de retroalimentación permite cambiar entre dos modos de medición:<sup>20</sup>

<sup>19</sup>A modo de excepción mencionamos las experiencias realizadas por Ando (2005) donde utiliza una punta con terminación plana.

<sup>20</sup>Notar la analogía entre este circuito de retroalimentación y el existente en mediciones de termodinámicas de un sistema con un pistón en el cual se puede mantener constante el volumen o la presión; e.g. LU *et al.* (2007) miden el flujo de un sistema granular en una celda de corte torsional, donde al mantener el volumen constante es equivalente a utilizar un circuito con IGain y PGain nulos y dichos valores

■ **Fuerza constante** (retroalimentación alta) En este modo, los datos referidos a la altura corresponden a los cambios en la altura del piezoeléctrico necesarios para mantener una deflexión de la micropalanca constante. Cuando se trabaja a fuerza constante se intenta utilizar el valor de *IGain* y *PGain* más alto posible de manera que se obtenga un perfil instantáneo del sustrato, aunque valores demasiado altos pueden resultar en una señal muy ruidosa.

■ **Altura constante** (retroalimentación baja) En esta situación la altura del piezoeléctrico es constante y la deflexión de la micropalanca acompaña a la topografía del sustrato. Esta señal proviene de la diferencia entre los fotodiodos superiores e inferiores relativos al valor de referencia elegido (*setpoint*). Se recomienda utilizar este modo en muestras con poca rugosidad y en situaciones que se requiera una alta resolución.

Para medir **fricción** es recomendable usar valores bajos o nulos del circuito de retroalimentación, ya que a valores altos la señal lateral se ve afectada (Schwarz *et al.*, 1996). La contraparte es que a ganancia nula, en general se observa una deriva en la señal vertical debido al movimiento del piezoeléctrico. Para eliminar esto hay que estabilizar durante muchas horas el piezoeléctrico o ir monitoreando la señal vertical y aumentar la ganancia solo temporalmente para mantenerla en el voltaje deseado.

**Modo dinámico: oscilaciones resonantes** En el modo dinámico, la micropalanca es excitada a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia en la dirección perpendicular al sustrato. La idea de este modo es que la frecuencia de resonancia de la micropalanca es sensible a la interacción con el sustrato, de manera que si uno mide la amplitud y la fase de la micropalanca respecto a la señal de excitación puede detectar cambios en la interacción punta-sustrato, ya sean debido a cambios en la topografía o magnetización en el caso de puntas y sustratos magnéticos. En este modo, se puede controlar la amplitud o frecuencia de la excitación, así como cuan cerca del sustrato se desea operar dependiendo de cuan sensible sea el sustrato al contacto de la punta.

**Modo manual: módulo de acceso de señales** El ‘software’ comercial estandar que provee el fabricante del microscopio permite realizar ciertos movimientos limitados del piezoeléctrico, así como también adquirir la información de las señales de una manera en particular. Si bien los protocolos estandares son útiles en la mayoría de las situaciones, en nuestro caso no fueron suficientes. Dado nuestra necesidad de aplicar distintos protocolos de forzado no convencionales, especialmente para poder evaluar la existencia de fenómenos de relajación en los contactos, nos vimos obligados a utilizar el módulo de acceso de señales (*SAM*).

### Detección de fuerzas de contacto en la nano y micro escala

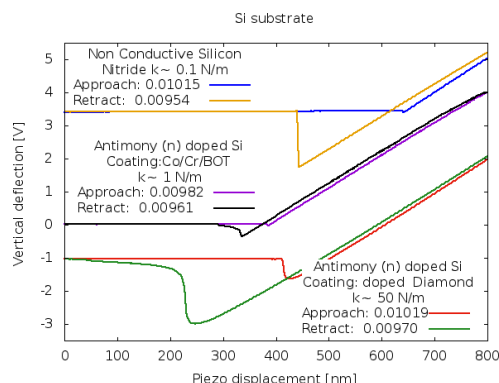
Como mencionamos al comienzo de este capítulo (Fig. 3.25), la deflexión de la micropalanca se mide haciendo incidir un láser sobre la parte superior del mismo, de manera que su reflexión es detectada en un fotodiodo dividido en cuatro cuadrantes denotados A, B, C y D. En esta sección se presenta la información que se suele extraer a partir la señal vertical y lateral del fotodetector. El fotodetector se encuentra en el mismo marco de referencia que el piezoeléctrico que mueve la base de la micropalanca por lo que solo detecta deflexiones del cantilever representativas de las interacciones entre la punta y el sustrato.

**Acoplamiento** Es muy común que las señales estén acopladas, i.e. que los ejes de la micropalanca, *x* e *y* estén rotados respecto a los ejes que determinan los cuadrantes del fotodetector. Este efecto conocido como ‘*cross-talk*’ causa que una deflexión únicamente vertical de la micropalanca manifieste no solo un aumento en la señal lateral sino también una señal lateral; e.g. Piner & Ruoff (2002) muestran situaciones en las que variaciones en la señal lateral debido al rozamiento de la punta con el sustrato ocasionan variaciones de altura espurias en la señal vertical.

**Señal vertical** La señal vertical se obtiene como la resta entre la señal detectada en los cuadrantes AB y CD del fotodiodo (Fig. 3.25). En modo contacto es utilizada principalmente para obtener información de la topografía del sustrato, de sus propiedades mecánicas y de la fuerza de adhesión entre la punta y el sustrato. En menor medida se la utiliza para medir fuerzas de rozamiento.

■ **Topografía** Si la punta se encuentra suficientemente lejos del sustrato y se mueve el piezoeléctrico en una dada dirección, la señal vertical permanece constante (en un valor de referencia llamado *setpoint*) ya que no hay ninguna interacción que produzca una deflexión de la micropalanca. Si se desplaza la punta sobre un sustrato idealmente plano, tampoco existirán cambios en la señal vertical ya que la interacción punta-sustrato es constante. Sin embargo, si la punta se encuentra con una protuberancia debido a un cambio de topografía en el sustrato, la interacción punta-sustrato aumenta ya que la punta entra en la parte repulsiva del potencial de interacción efectivo. Esta interacción hace que la micropalanca reaccione minimizando las cargas y se deflece verticalmente en la dirección de la protuberancia. Si se trabaja a altura constante (retroalimentación baja), la micropalanca se deflece siguiendo la forma de la protuberancia. Si se trabaja a fuerza constante (retroalimentación alta), el piezoeléctrico se mueve

aumentan al realizar mediciones de presión constante.



**Figura 3.26:** Señal vertical en curvas de fuerza obtenidas sobre un sustrato de sílice con distintas micropalanca. Se indica el orden de magnitud de su rigidez en la dirección perpendicular al plano de contacto y las pendientes durante la carga y descarga.

verticalmente para mantener el valor de la deflexión vertical igual al valor que tenía antes de encontrarse con la protuberancia (*setpoint*). En ambas situaciones se logra obtener un perfil de la topografía del sustrato, en el primer caso mediante la señal vertical y en el otro mediante la señal que mide los cambios en la posición vertical del piezoeléctrico.

**Resolución atómica:** Se ha logrado utilizar el SPM para medir topografía con resolución atómica. Las primeras mediciones fueron en modo contacto y condiciones de alto vacío (Giessibl, 1994). En estas condiciones, la región de la punta que interactúa con el sustrato es mucho mayor a la periodicidad de los cristales<sup>21</sup> por lo que no se puede detectar la existencia de defectos atómicos. Sin embargo, la periodicidad observada se debe a que la interacción efectiva del conjunto de átomos de la punta con el sustrato es periódica con período igual al del sustrato (Krylov & Frenken, 2014). Se han desarrollado otras técnicas (e.g. PeakForce Tapping de Bruker) para poder trabajar del lado atractivo del potencial de interacción punta-sustrato de manera de disminuir significativamente la región de la punta que interactúa con el sustrato y así obtener una mayor resolución.

- **Indentaciones y curvas de fuerza** Las indentaciones son un proceso donde se aplica una carga vertical sobre un sustrato de manera de producir deformaciones en el mismo y luego una descarga liberando las tensiones. Es un proceso fundamentalmente de compresión, en oposición a los procesos de estiramiento. Esta caracterizado por una curva donde se grafica la fuerza aplicada en función de la profundidad del indentador  $N_{TR}(h)$ . El indentador es una punta de una dada geometría -e.g. cónica, cilíndrica, piramidal (e.g. Fig. 1.1c)- que permite deformar al sustrato localmente.

En los SPM, las indentaciones se analizan a partir de lo que se conoce como curva de fuerza donde se grafica la fuerza aplicada por el sistema punta-cantilever en función de la posición vertical del piezoeléctrico  $N_{TR}(z_p)$ , e.g. Fig. 3.26. Estas curvas son el resultado de dos contribuciones: (i) la interacción punta-sustrato y (ii) la fuerza elástica de la micropalanca (Cappella & Dietler, 1999, p. 58). Se pueden analizar mediante los potenciales descriptos en la sección 1.1.2, en particular como se muestra en la figura 1.8.

- **Adhesión** A partir de una curva de fuerza, uno de los parámetros más directos de extraer es la fuerza de adhesión existente entre la punta y el sustrato ( $N_{adh}$ ). Se obtiene como el producto entre la rigidez normal de la micropalanca ( $k_{lever}$ ) y la diferencia entre la señal vertical cuando la micropalanca no se deflecta y su deflexión más negativa ( $N_{adh} = k_{lever}\Delta z$ ). Las tres fuerzas que contribuyen a la adhesión al medir en aire son las fuerzas atractivas de largo alcance (tipo van der Waals), electrostáticas y capilares.<sup>22</sup>
- **Fricción** La señal vertical también puede ser usada para medir fricción (e.g. Watson *et al.*, 2002). Esto es posible ya que las micropalanca se encuentran inclinadas unos  $11^\circ$  respecto al plano paralelo al sustrato. Stiernstedt *et al.* (2005) propusieron medir la dependencia del rozamiento con la carga normal de manera continua a lo largo de una indentación. En sustratos suficientemente rígidos y puntas suficientemente grandes se observa una histeresis en la señal vertical originada en el cambio de signo de la fuerza de rozamiento al cambiar el sentido del piezoeléctrico en la dirección vertical.

<sup>21</sup>Esto es en contraste con las puntas de STM que si bien pueden tener las mismas dimensiones nanométricas que las puntas de SPM, la interacción por corriente túnel de la punta es exponencial con la distancia, i.e. decae mucho más rápidamente, por lo que solamente interactúa el átomo más cercano a la superficie.

<sup>22</sup>Ouyang *et al.* (2001) hace una separación de estas tres componentes en materiales laminares a RH 50 % teniendo en cuenta que si se mide en agua, la única contribución observada es la de van der Waals. Sin embargo, al hacer estos trabajos se debe tener en cuenta las consideraciones realizadas por Grobelyny *et al.* (2006) respecto a cambios en la fuerza de van der Waals o deformaciones en el sustrato que pueden ser inducidos por los meniscos de agua.



**Señal lateral** La señal lateral se obtiene como la resta entre la señal detectada en los cuadrantes AC y BD del fotodiodo. Para obtener una señal lateral máxima, el piezoeléctrico se debe desplazar en la dirección  $\mathbf{x}$ , que es la dirección perpendicular al eje de simetría del cantilever, eje  $y$  (Fig. 3.25).

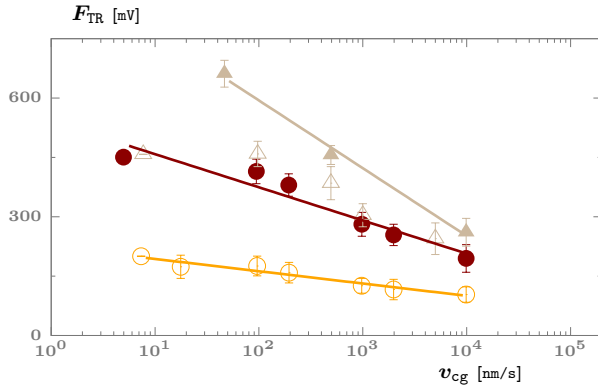
- **Fricción** Cuando la punta esta lejos del sustrato, al desplazar el piezoeléctrico en una dada dirección, la señal lateral permanece constante. Al poner en contacto la punta con el sustrato, y desplazar el piezoeléctrico en la dirección  $\mathbf{x}$ , existe una fuerza de rozamiento que se opone al movimiento propuesto. Inicialmente la fuerza de rozamiento es estática de manera que el contacto permanece inmovil y solo se desplaza la parte del cantilever unida al piezoeléctrico. Esto produce una torsión en la micropalanca que cambia la dirección del láser reflejado en su parte superior produciendo un cambio en la señal lateral del fotodiodo (Fig. 3.25). Al llegar al valor de umbral de fricción estática la punta comienza a deslizarse y una vez llegado a un estado estacionario, la señal permanece constante.
- **Sensibilidad química** En experiencias de nano y microcontactos, el rozamiento es sensible a la especificidad química de las superficies interactuantes ya que éstas cambian la forma del potencial efectivo que describe el contacto. Es decir, sustratos que presentan una topografía homogénea pueden mostrar regiones con distinta señal lateral originada en distintas terminaciones químicas de la superficie (ver la sección 1.2.2 o el trabajo de Wang *et al.* (1997)).
- **Lazo de rozamiento** Se suele extraer el valor de rozamiento midiendo la señal lateral a lo largo de un lazo cerrado de deslizamiento del piezoeléctrico  $\mathbf{u}_{cg}$ , llamado lazo de fricción. Los motivos para realizar este método son varios, algunos de los cuales introducimos en la sección 1.2.1 al hablar de cargas periódicas cuasi-estáticas. Además, esta forma de medición permite eliminar efectos de deriva en mediciones largas o efectos de alineación. Por ejemplo, el cantilever no suele estar alineado con el fotodetector de manera que la señal lateral medida puede ser no nula incluso en una situación sin fricción. Midiendo un lazo de fricción, se obtiene inequívocamente el valor de rozamiento nulo como el valor de la señal en el centro del lazo (redefinimos  $F_L = 0$  en el centro del lazo). En los casos que  $\mathbf{u}_{cg}$  es suficientemente grande como para que la punta se desplace ( $\dot{\mathbf{u}} > 0$ ), se puede obtener el valor de rozamiento dinámico,  $F_{TR}$ , como el área encerrada por el lazo dividido la distancia total desplazada por la punta ( $\mathbf{u}$ , no  $\mathbf{u}_{cg}$ ) o alternativamente como la mitad de la diferencia entre las señales de ida,  $F_L^+$ , y vuelta,  $F_L^-$ . En este último caso, esta resta elimina la componente del rozamiento originada en la topografía del sustrato.<sup>23</sup>
- **Topografía** Lo normal es medir la topografía de un sustrato analizando la señal vertical. Sin embargo, si se suman las señales de ida y vuelta en un lazo de rozamiento, se puede obtener cualitativamente una señal que refleja únicamente la estructura topográfica del sustrato. Al sumar las señales de ida y vuelta, se elimina la parte originada en la fuerza de rozamiento ya que esta tiene signos opuestos cuando hay deslizamientos en sentidos opuestos.

### 3.3.2. Desafíos experimentales

La fenomenología característica observada en ambientes con temperatura y humedad moderadas es la siguiente. Fijadas adecuadamente las condiciones ambientales (humedad y temperatura, Sec. 1.2.3) y el protocolo de carga (e.g. compresión  $N_{cg}$ ; amplitud y frecuencia de la carga cíclica cuasiestática tangencial,  $\ell_{cg}$  y  $\nu_{cg}$  respectivamente, Sec. 1.2.1; rigidez de la carga,  $k_{cg}$ ), el rozamiento,  $F_{TR}$ , aumenta con el tiempo de contacto (en una situación estática) o con el tiempo de deslizamiento (en una situación cinética) en un rango de tiempos logarítmico. En ambos casos, estas dependencias temporales pierden intensidad a normales bajas ( $N_{TR} \lesssim N_{adh}$ ). Además, en el caso cinético,  $F_{TR}(t)$  pierde intensidad a barridos grandes ( $\ell_{cg} \gtrsim 1\mu m$ ) y en el caso estático,  $F_{pin}^{th}$  disminuye al disminuir la velocidades de carga. Cuando estas dependencias temporales son significativas, el tiempo comienza a contar luego de un cambio en las condiciones de medición que altere la configuración de la banda TR, e.g. al poner en contacto la punta y el sustrato, al aumentar la compresión o al cambiar el tamaño de barrido. Teniendo en cuenta que la ubicuidad de los procesos de anclaje y flujo vinculados al agua y que además el agua es un confinado TR anti-deslizante (Sec. 3.2.1), al considerar el modelo NASAH centro-periferia, entendemos que el fortalecimiento temporal observado en  $F_{TR}(t)$  corresponde a una acumulación de agua en la región periférica, tanto por transporte NAS como por absorción cinética.

Un ejemplo de esta compleja dependencia temporal, con fenómenos transitorios en distintas escalas de tiempo, se presenta en las figuras 3.27 y 3.28. Mostramos tres series de medición a distintas cargas normales, denotadas en orden temporal,  $\{S_a; S_b; S_c\}$ , donde  $N_{TR}/N_{adh}$  cambia de  $2,9 \rightarrow 1,5 \rightarrow 4,2$  respectivamente. En cada serie medimos

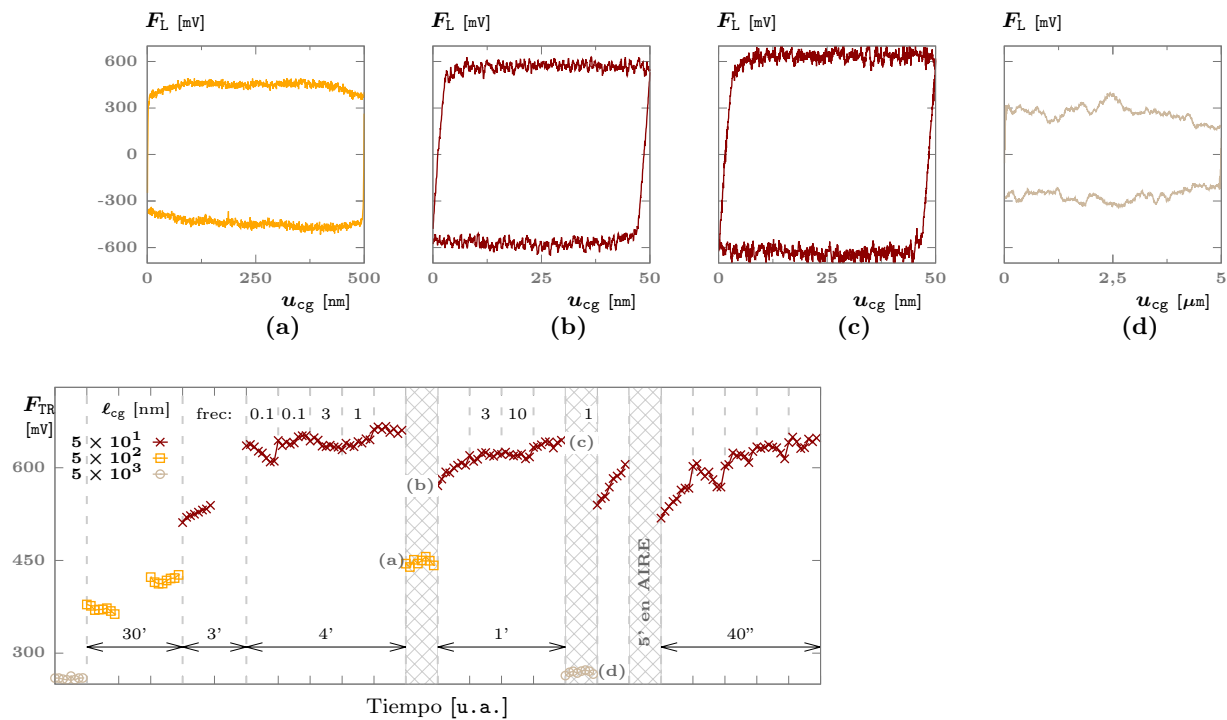
<sup>23</sup> Analizamos de distintas manera los lazos de rozamiento de acuerdo a su tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$ . Primero ubicamos los dos puntos  $\mathbf{u}_0$  donde se anula la señal, i.e.  $F_L(\mathbf{u}_0) = 0$ . El criterio utilizado es que si  $10\mathbf{u}_0 > \ell_{cg}$  entonces la componente estática de la señal incluye gran parte del lazo de rozamiento. En esta situación  $F_{TR} = Area/(\ell_{cg} - \mathbf{u}_1)$ , donde  $\mathbf{u}_1 \approx 2\mathbf{u}_0$  es el punto donde termina la parte estática, de manera que  $(\ell_{cg} - \mathbf{u}_1)$  es la distancia recorrida. Aquellos lazos con  $10\mathbf{u}_0 < \ell_{cg}$  realizamos un histograma de los valores  $(F_L^+ - F_L^-)/2$  y tomamos su valor más probable. En general, la diferencia entre ambos métodos es despreciable. Sin embargo se pueden observar casos donde la diferencia es apreciable. Por ejemplo cuando se realizan barridos grandes ( $\ell_{cg} > 1\mu m$ ) a frecuencias altas ( $\nu_{cg} > 1Hz$ ) las oscilaciones de origen inercial disminuyen el valor obtenido del área.



**Figura 3.27:** Ejemplo de un nanocontacto que presenta debilitamiento cinético al aumentar el tamaño de barrido,  $\ell_{cg}$ .  $F_{TR}$  vs.  $v_{cg}$ : La secuencia de las series con distintas carga normal es  $S_a \rightarrow S_b \rightarrow S_c$ , donde  $N_{TR}/N_{adh}$  cambia de  $2,9 \rightarrow 1,5 \rightarrow 4,2$  (círculos llenos, círculos vacíos y triángulos) respectivamente. Al aumentar la normal de  $S_b$  a  $S_c$ , primero el sistema presenta una pendiente igual a la observada en  $S_a$  y luego de un poco más de  $30'$  el sistema se estabiliza en un régimen con una mayor pendiente,  $S_c$ . En este caso, presentado con triángulos llenos, representan el promedio sobre 8 lazos de fricción cercano a los puntos indicados con letras (c), (a) y (d) en la figura 3.28.

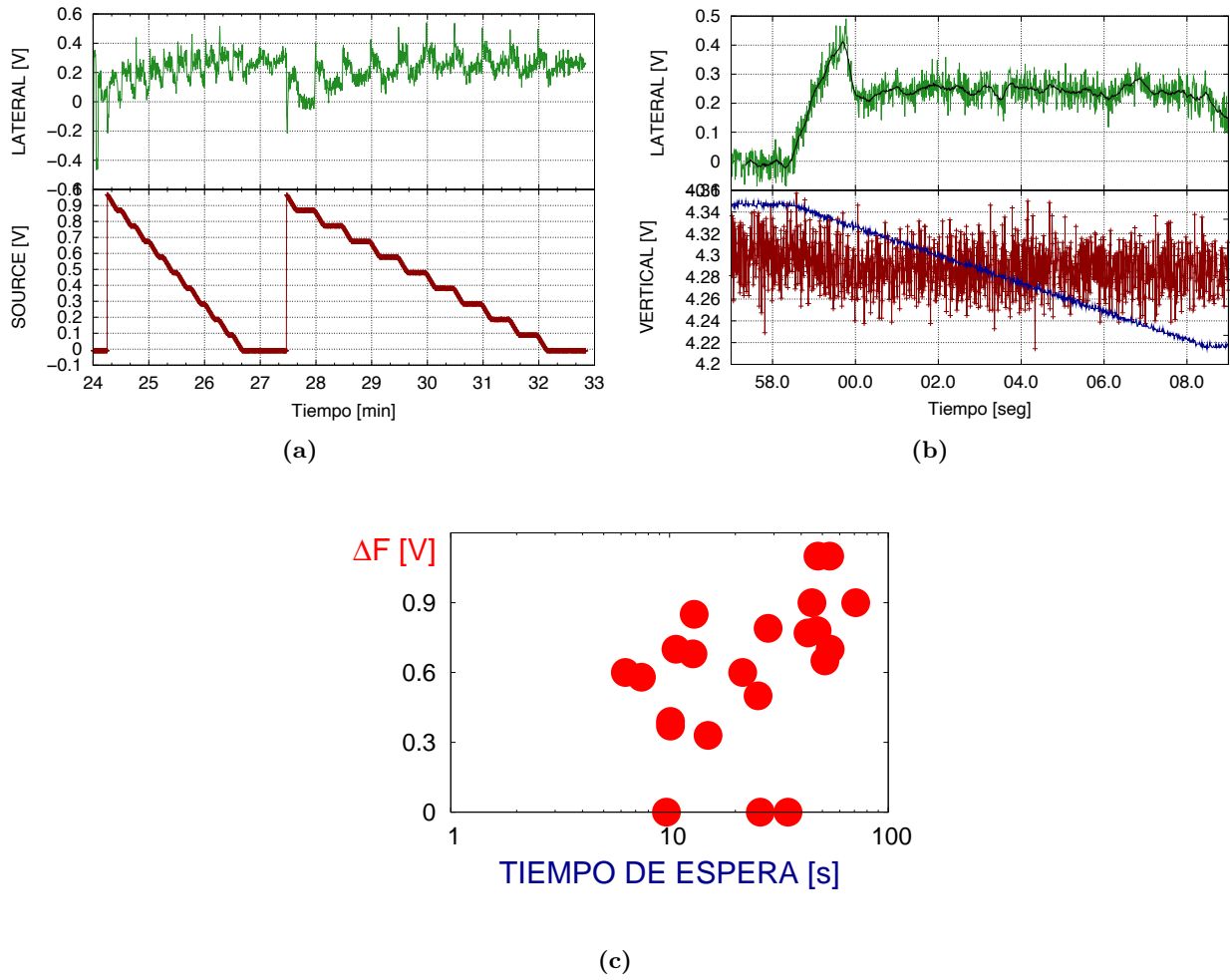
el rozamiento dinámico  $F_{TR}$  a distintos tamaños de barrido,  $\ell_{cg}$  y frecuencias de barridos. La serie  $S_c$  consiste en dos secuencias, una inmediatamente después de la serie  $S_b$  y otra media hora después. Esta media hora corresponde al primer intervalo temporal presentado en la figura 3.28. Al disminuir  $N_{TR}$ , de  $S_a$  a  $S_b$ , disminuye el rozamiento. Al aumentar  $N_{TR}$ , de  $S_b$  a  $S_c$ , el sistema presenta memoria de la serie inicial  $S_a$  de manera que  $F_{ss}(v)$  es muy similar a la obtenida en la serie  $S_a$ . Luego de media hora, la serie  $S_c$  aumenta el rozamiento. El sistema presenta memoria de la serie inicial  $S_a$  de manera que  $F_{ss}(v)$  es muy similar a la obtenida en la serie  $S_a$ . La evolución temporal del rozamiento dinámico,  $F_{TR}(t)$  disminuye al levantar la punta durante 5 minutos y luego volver al contacto, reiniciando el envejecimiento.

También presentamos las figuras 3.29 y 3.30 en donde se puede observar la dificultad que presenta el análisis de la señal temporal que refleja el estado interno de la banda TR en escala nanométrica. Para poder concluir tendencias claras en la respuesta de la banda TR a los protocolos CEC (como las analizadas en el caso 10) hemos tenido que adquirir un gran número de secuencias, e.g. Fig. 3.29a2014-05-05-SHS-SAM-DF. Los cambios abruptos en la velocidad como los presentados en la figura 3.30 presentan una señal muy débil. Queda como trabajo a futuro caracterizar la respuesta a dicho protocolo.

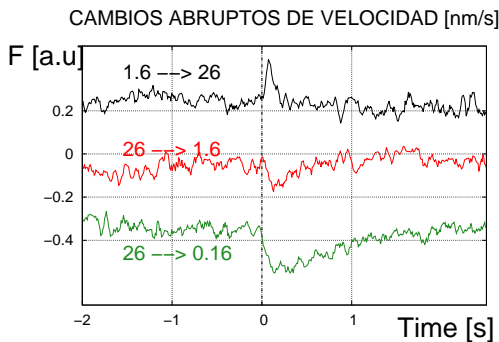


(e) Serie  $S_c$ . (a:d) señalan los lazos de fricción presentados con la misma etiqueta

**Figura 3.28:** (a-d): Lazos de fricción,  $F_L(u_{cg}|\ell_{cg}, \nu_{cg}, N_{cg})$ , correspondientes a los puntos indicados con letras en la secuencia temporal,  $F_{TR}(t)$ , presentada en (e). El comienzo de  $F_{TR}(t)$  en (e) corresponde al final de la primera secuencia de la serie  $S_c$  descrita en el texto. Luego del primer intervalo temporal de  $30'$  comienza la segunda secuencia de dicha serie.  $F_{TR}$  a cada tiempo se obtiene a partir del área de un lazo de fricción dividido la distancia desplazada ( $\approx 2\ell_{cg}$ ). Se realizaron barridos de tamaños  $\ell_{cg} = 50, 500$  y  $5000$  nm (cruces, cuadrados y círculos respectivamente). A menos que se indique lo contrario se utilizó una frecuencia  $\nu_{cg} = 0,5$  hz -i.e. dichos puntos corresponden a una medición de  $\nu_{cg}^{-1} = 2$  s-. Las zonas sombreadas indican momentos en los que la configuración de la punta es alterada de manera que el sistema no se encuentra en equilibrio al recomenzar un deslizamiento con  $\ell_{cg} = 50$  nm. Ver el texto para una descripción del protocolo utilizado.



**Figura 3.29:** Protocolo Carga-Espera-Carga (CEC) en un sistema NASAH utilizando el módulo de acceso de señales del SPM. En el panel superior se muestra la señal lateral,  $F_L$  y en el panel inferior -datos rojos en (a) y azules en (b)- se muestra la fuente de voltaje sobre el piezoeléctrico que genera un movimiento de la punta paralelo al plano de contacto. El protocolo presentado genera una secuencia temporal con dos series que presentan distintos tiempos de espera,  $t_{esp}$ , primero con  $t_{esp} = 5s$  y después con  $t_{esp} = 100s$ . Ambas series presentan la misma velocidad de carga y 9 ciclos de carga-espera-carga. (b) Detalle del arranque luego de un tiempo de espera  $t_{esp} = 20s$ . En el panel superior, junto a  $F_L$  se presenta un suavizado de la señal de manera de poder calcular mediante un programa la magnitud de la caída,  $\Delta F$ . En el panel inferior se muestra en rojo la señal vertical. A partir de la automatización del protocolo y del cálculo de  $\Delta F$  se pueden obtener curvas como las presentadas en (c), las cuales muestran una gran dispersión. Sin embargo al promediar sobre un gran número de picos se observa una tendencia clara como la analizada en el caso 10.



**Figura 3.30:** Se presentan tres saltos en la velocidad de la carga externa desde  $V_1$  hasta  $V_2$ :  $\{1,6 \rightarrow 26; 26 \rightarrow 1,6; 26 \rightarrow 0,16\}$ nm/s.  $v_{cg} = V_2$  cuando  $t = 0$ . La señal lateral,  $F_L$  muestra un aumento abrupto,  $\Delta F_{\uparrow}$ , y un decaimiento abrupto,  $\Delta F_{\downarrow}$ , al aumentar y disminuir  $v_{cg}$  respectivamente. Además destacamos que  $F_L$  presenta un primer tiempo de respuesta  $t_1 \approx 0,1s$  igual para todos los saltos y finalmente vuelve a un estado de equilibrio luego de un transitorio cuyo tiempo,  $t_2$ , disminuye con  $V_2$ .

## Capítulo 4

# Síntesis y conclusiones

En este capítulo realizamos una síntesis de nuestro trabajo y de nuestra forma de entender una variedad de fenómenos de rozamiento entre superficies confinantes cargadas lentamente. Nos referimos a situaciones en las que el protocolo de carga impone una velocidad de deriva,  $\mathbf{v}_{cg}$ , suficientemente baja como para poder observar la dinámica interna si la hubiere, y como para poder despreciar los efectos de aumento de temperatura local por rozamiento. Además, en el límite de baja velocidad, de existir fenómenos de desgaste son débiles. Sin embargo, observamos y caracterizamos situaciones en las que por más que  $\mathbf{v}_{cg}$  es baja, el sistema es macroscópicamente inestable y presenta una respuesta umbral frágil, i.e. alcanza temporalmente velocidades mucho mayores a  $\mathbf{v}_{cg}$ , fase fuera del equilibrio que llamamos de deslizamiento o flujo rápido.

En el capítulo 1, comenzamos la tesis con una breve caracterización de la respuesta mecánica de sistemas en rozamiento junto con su fenomenología típica. Para esto presentamos a la tribología y reología como ciencias complementarias cuando la separación perpendicular entre las superficies confinantes es del orden de su rugosidad y cuando existe una dinámica interna que dificulta o facilita su deslizamiento tangente, i.e. paralelo al plano de contacto. A lo largo de la tesis notamos que estas condiciones incluyen a un gran número de sistemas experimentales que presentan una fenomenología característica, históricamente identificada en sistemas milimétricos modelo (de rocas, papel, metal o plástico), luego extendida a sistemas lubricados delgados y a sistemas granulares porosos. En este trabajo enfatizamos que los nanocontactos también presentan una respuesta mecánica equivalente a dichos sistemas de mayor tamaño.

Para ubicar nuestro trabajo en el contexto actual, primero resumimos el contexto histórico de la investigación acerca de sistemas milimétricos modelo donde inicialmente se consideraba una independencia cinética del rozamiento en estado estacionario,  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg})$ , y luego observaron un mínimo característico al variar el orden de magnitud de  $\mathbf{v}_{cg}$ . Por otro lado, se consideraba un envejecimiento geométrico responsable tanto del mínimo en  $\mathbf{F}_{ss}(\mathbf{v}_{cg})$  como del umbral de fricción estática,  $\mathbf{F}_{pin}^{th}$ . Al variar el tamaño y el tipo de sistemas estudiados se comenzó a asociar a los fenómenos de envejecimiento con cambios en una estructura interna, en correspondencia con lo que sucede en la respuesta reológica de líquidos complejos o sólidos blandos.

Las observaciones recién presentadas nos conducen a considerar que nuestro sistema de estudio deja de estar formado exclusivamente por dos superficies en contacto (casi bidimensional [2D]) y se convierte en un sistema condensado (con propiedades asociadas a líquidos o a sólidos), delgado (tridimensional [3D] de espesor promedio,  $h_{TR}$ , no solo mucho menor a otras longitudes macroscópicas características, sino que menor a unas 10 veces la escala de longitud de los elementos que componen la estructura interna), confinado (entre dos superficies en promedio paralelas), compresible ( $h_{TR}$  disminuye con una fuerza externa de compresión,  $\mathbf{N}_{cg}$ ), y poroso (puede ser caracterizado por una densidad que aumenta al aumentar  $\mathbf{N}_{cg}$ ). De esta manera, planteamos el estudio mecánico de fenómenos de contacto como respuesta a tensiones de corte que inducen el deslizamiento o deformación de lo que llamamos banda TR ya que es un sistema con propiedades tribológicas y reológicas [TR], i.e. con propiedades mecánicas de superficie y múltiples grados de libertad que forman una estructura interna disipativa.

Dependiendo de las condiciones externas (protocolo de carga y condiciones ambientales) y de las propiedades internas de la banda TR, su respuesta ante una tensión de corte puede ser estable o inestable. En general, en el ámbito de la tribología, esto se conoce como deslizamiento suave o ‘stick-slip’, respectivamente. Aquí extendemos la analogía entre una respuesta dúctil o frágil observada en materiales tridimensionales con los modos de deslizamiento de sistemas en rozamiento. En este marco, a baja velocidad o baja carga, la respuesta dúctil o estable es descripta por un flujo lento y microscópico del material dentro de la banda TR. Esto es natural si el material es un líquido, sin embargo, también se puede dar si el material es un sólido. En dicho caso, consideramos que el sólido es un sistema plástico debilmente estructurado, i.e. puede avanzar microscópicamente de a regiones, ya sea por flujo térmico (Secs. 1.2.3 y 1.2.4), flujo de anclajes complementarios (Sec. 2.1.1), o flujo micro-sísmico (Sec. 2.2). En ausencia de efectos térmicos o al imponer fuerzas cerca de un valor umbral, -si en el flujo térmico se disminuye la temperatura, en el flujo de anclajes complementarios se aumentan las fluctuaciones mecánicas o en el flujo micro-sísmico se impone una fuerza



cerca de un valor umbral- se espera que la banda TR presente una inestabilidad macroscópica que llamamos respuesta umbral frágil, descrita por la física de fracturas, donde la velocidad de propagación de la inestabilidad es mucho mayor que la del flujo previo (e.g. Rubinstein *et al.*, 2004), o por la segunda ley de Newton si la inercia es importante, o por una dinámica de avalanchas descrita por los sistemas elásticos en medios desordenados (EMD) si la elasticidad interna es importante y la cantidad de grados de libertad interno es elevada.

En este marco proponemos que la estructura interna de cada sistema en rozamiento en particular se puede modelar a partir de la existencia de estructuras de anclajes (o simplemente anclajes [pin], los cuales son las unidades elementales constituyentes de la banda TR), caracterizadas por una energía umbral de ruptura  $\delta\mathcal{E}_{\text{pin}}$ , y una longitud característica,  $\ell_{\text{pin}}$ , tal que la tensión umbral (discreta) de ruptura es  $\tau_{\text{pin}}^{\text{th}} := \delta\mathcal{E}_{\text{pin}}/\ell_{\text{pin}}$ . En el límite sobre-amortiguado donde los efectos de inercia son despreciables - i.e. la cargas de corte aplicadas se equilibran con la fuerza de rozamiento instantáneamente- y considerando que el rozamiento se origina únicamente en dichas estructuras de anclaje, en el capítulo 2 analizamos la respuesta dúctil y frágil que ocurre en dos modelos paradigmáticos de sistemas forzados: el oscilador armónico y los sistemas EMD (previamente introducidos en la sección 1.1.2). En el primer caso, promediamos espacialmente la estructura interna y planteamos un sistema dinámico acoplado descrito por una ley de flujo, una ley de anclaje y un protocolo de carga (también promediado espacialmente). En este caso, la diferencia entre una respuesta dúctil y una respuesta frágil surge a partir de la competencia entre las leyes de anclaje y las de flujo. Más específicamente, al aumentar la cantidad de estructuras de anclaje con el tiempo de contacto, surge una región de inestabilidad en la respuesta cinética que crea la posibilidad de que exista una respuesta frágil. El otro tipo de modelo estudiado considera el aspecto espacial de la estructura interna, la cual presenta una respuesta umbral frágil para cada unidad elemental, vinculada elásticamente con su entorno cercano, de manera que una inestabilidad puede activar otra inestabilidad en sus vecinos, generando una dinámica de avalancha. En este caso, a nivel macroscópico, la diferencia entre una respuesta dúctil y una respuesta frágil surge a partir de la distribución espacial de la carga externa.

Al estudiar la respuesta mecánica de la banda TR ante cargas de corte se pueden analizar los siguientes aspectos: (a) efectos temporales (variaciones en el tiempo,  $t$ ), (b) efectos cinéticos (a baja velocidad llamados efectos de flujo o a alta velocidad llamados efectos de deslizamiento, siempre refiriéndose a variaciones de la posición del centro de masa,  $u$ ) (c) efectos dinámicos (en el sentido de cómo es la repuesta del sistema ante cambios abruptos de la velocidad,  $v$ , o en los transitorios existentes al aumentar o disminuir la velocidad), (d) efectos de escala (en el sentido de cómo es la respuesta del sistema ante cambios de la escala de longitud de los deslizamientos,  $\ell_{\text{des}}$ ), (e) efectos de la compresión (regulado por la fuerza  $N_{\text{TR}}$ ), (f) efectos del agua o humedad (regulado por la presión de vapor  $p_{\text{vap}}$  o humedad relativa RH), y (g) efectos térmicos (regulado por la temperatura  $T$ ). Al estudiar los sistemas EMD, no consideramos ninguno de estos efectos ya que, como mencionamos previamente, nos focalizamos en los aspectos espaciales generados por la interacción elástica de las estructuras de anclaje, entre sí y con la carga externa. En cambio, en el modelo del oscilador nos focalizamos en cómo los efectos temporales y los efectos cinéticos pueden originarse a partir de una dinámica interna que sigue ciertas leyes de anclaje y flujo que parametrizan los demás efectos.

En el capítulo 3, aplicamos distintas leyes de anclaje y flujo para interpretar experimentos (nuestros y de la literatura) de la banda TR en tamaño milimétrico (Sec. 3.1) y nanométrico (Sec. 3.2). En los experimentos de juntas milimétricas de roca lubricadas con granos principalmente analizamos los efectos cinéticos y en menor medida los efectos temporales. En los experimentos entre una aspereza nanométrica y un sustrato en ambientes húmedos (sistemas NASAH), hemos podido analizar, al menos indirectamente, todos los efectos recién mencionados. En nuestras mediciones también analizamos cómo leves efectos temporales muestran efectos de memoria y al aplicar el modelo del oscilador a mediciones de la literatura analizamos cómo efectos de la compresión y de la temperatura afectan a las leyes de anclaje y flujo que las describen (Sec. 2.1.2).

### Oscilador armónico: flujo promedio de anclajes independientes con envejecimiento

En nuestro estudio del oscilador armónico cargado lentamente, como magnitud promedio para caracterizar a las estructuras de anclaje elegimos a su densidad,  $\theta_{\text{pin}}$ . Al integrar espacialmente  $\theta_{\text{pin}}$  por toda la banda TR se obtiene la cantidad de estructuras de anclaje,  $n_{\text{pin}} = \int_{\text{TR}} \theta_{\text{pin}}(\vec{u}) d\Omega$ , que representa la parte extensiva del rozamiento, i.e.  $\tau_{\text{pin}} := F_{\text{TR}}/n_{\text{pin}}$  es equivalente a la tensión de corte en las zonas de contacto de un sistema puramente 2D,  $\tau_{\text{real}} := F_{\text{TR}}/\mathcal{A}_{\text{real}}$ . Este marco remarca el aspecto tribológico de la banda TR, sin embargo, la densidad puede ser utilizada como medida del estado interno, de manera que su evolución temporal representa el aspecto reológico de la banda TR. Una ecuación de evolución completa para  $\theta_{\text{pin}}$  implicaría analizar los cambios en  $\theta_{\text{pin}}$  debido a cada uno de los efectos [a:g] recién mencionados,  $(dt, du, dv, d\ell_{\text{des}}, dN_{\text{TR}}, dp_{\text{vap}}, dT)$ .

Consideramos que las variables relevantes del sistema dinámico son la posición y el estado del sistema, por lo que las demás variables se entienden como parámetros. Planteamos la dinámica sobre-amortiguada del oscilador como resultado del acoplamiento de una ley de anclaje, una ley de flujo y un protocolo de carga. Encontramos que varios modelos utilizados en la literatura pueden ser entendidos bajo el mismo marco al plantear las siguientes leyes de

anclaje y de flujo:

$$d\theta = \psi_\theta(\nu_\uparrow dt - \nu_\downarrow dt + \lambda_\uparrow du - \lambda_\downarrow du); \quad du = \psi_u(\nu_{u\uparrow} dt - \nu_{u\downarrow} dt); \quad (4.1)$$

donde la ley de anclaje está caracterizada por frecuencias temporales,  $\nu$ , y espaciales,  $\lambda$ , mientras que la ley de flujo está caracterizada por frecuencias temporales. Enfatizamos que los términos que aumentan  $\theta$ ,  $\nu_\uparrow$  y  $\lambda_\uparrow$  -asociados a los procesos de anclaje- son altamente influenciados por tensiones de compresión, mientras que el resto es altamente influenciados por tensiones de corte. El mapeo preciso de esta ecuación con otros modelos y su comparación detallada es un tema interesante de trabajo a futuro.

Si solo hay efectos temporales, i.e. en una situación sin deslizamiento, con condiciones ambientales y carga de compresión fijas, se suele manifestar la existencia de algún fenómeno de relajación interna que lleva al sistema metaestable a un estado de mínima energía. La relajación logarítmica es de las más presentadas, y en los casos en donde se analizan las escalas de tiempo que limitan a dicha relajación solo se analiza uno de los extremos (usualmente una escala mínima,  $\mathcal{T}_<$ , y en pocas situaciones una escala máxima,  $\mathcal{T}_>$ ). En cualquier caso, los efectos temporales logarítmicos se entienden en base a una activación térmica descrita por una ecuación de Eyring-Arrhenius, más precisamente en base a la existencia de procesos estocásticos de activación a nivel microscópico inducido por cargas externas en la dirección perpendicular o paralela al plano de contacto, e.g.  $\nu_{u\uparrow}(\tau_{\text{pin}}) \propto \exp[\delta\mathcal{E}_{\text{pin}}(1 - \tau_{\text{pin}}/\tau_{\text{pin}}^{\text{th}})/k_b T]$ . La visión tradicional considera que este tipo de fenómenos temporales origina los efectos cinéticos logarítmicos de sistemas cargados lentamente; e.g. en el modelo Prandtl-Tomlinson o con la formación y ruptura de enlaces atómicos (modelos tipo Schallamach y modelos de Urbach), ambos influenciados por la temperatura.

Partiendo de las ecuaciones de fricción de estado y velocidad utilizamos los conceptos recién presentados para combinar una ecuación de flujo térmico inducido por tensión con un modelo de relajación logarítmica recientemente propuesto en la literatura, el cual considera explícitamente los límites mínimos y máximos de dicha relajación. Esta relajación temporal sintetiza el efecto de los procesos de envejecimiento, e.g. representados por  $\nu_\uparrow$  en la ecuación 4.1, los cuales aumentan el rozamiento al aumentar el tiempo de contacto o al disminuir la velocidad. Cuando la intensidad de los procesos de envejecimiento es suficientemente alta, la respuesta cinética resultante,  $\mathbf{F}_{\text{ss}}(\mathbf{v}_{\text{cg}})$ , es una curva espinodal tipo  $\mathcal{N}$ . Los resultados predicen que el máximo es simétrico cuando los efectos de saturación no son relevantes. Por el contrario, si  $\mathcal{T}_>$  es suficientemente chico, se obtiene una asimetría con una respuesta  $\log(v)$  a la izquierda del máximo más suave que la caída a mayor velocidad. Además identificamos dicha asimetría en resultados de la literatura, aunque el vínculo con la saturación de los procesos de anclaje aún no ha sido medido. Además, realizamos simulaciones numéricas del oscilador ante un protocolo de arranque donde podemos identificar al máximo de  $\mathbf{F}_{\text{ss}}(\mathbf{v})$  como el límite cuasi-estático del umbral de fricción estática.

Por otro lado, como alternativa para describir una respuesta cinética logarítmica proponemos el modelo de anclajes complementarios el cual partiendo de la ecuación 4.1 considera que los procesos de anclaje son proporcionales a la porosidad ( $\theta_\> - \theta_{\text{pin}}$ ) y los procesos de flujo son proporcionales a  $\theta_{\text{pin}}$  ( $\theta_\>$  es la densidad de estructuras de anclaje máxima, e.g. controlada por la rugosidad y compresión de las superficies confinantes o humedad del ambiente). Tanto el modelo Prandtl-Tomlinson con efectos térmicos como el modelo de anclajes complementarios atérmico, dan cuenta de un fortalecimiento cinético logarítmico con una saturación a velocidad suficientemente grande, lo que llamamos flujo térmico y flujo de anclajes complementarios respectivamente. Por un lado, el modelo Prandtl-Tomlinson con efectos térmicos se caracteriza por manifestar la respuesta promedio de un número de estructuras de anclaje cuya cantidad disminuye al disminuir suficientemente la velocidad dado que el sistema tiene más tiempo para ser desestabilizado por efectos térmicos. Un aumento en la carga por fluctuación tiene el efecto de desestabilizar al sistema como lo hace la temperatura, i.e. avanzando una distancia fija, pero no acelerando al sistema. Por el contrario, en el flujo de anclajes complementarios, un aumento en la carga por fluctuación tiene el efecto de aumentar la velocidad. En consecuencia, se produce una inestabilidad cinética que se desarrolla hasta que el sistema avanza lo suficiente como para disminuir la carga, manifestando en ciclos RUF si la carga es suficientemente elástica. Esta distinción resulta clave para poder distinguir ambos modelos, dado que la otra diferencia, el hecho de que el modelo de anclajes complementarios predice una respuesta cinética logarítmica en solo tres órdenes de magnitud en la velocidad, es difícil de evaluar dado que lo normal es que los experimentos reporten sus resultados en rangos más chicos. En los experimentos presentados en el capítulo 3 logramos distinguir entre ambos modelos, concluyendo la existencia de un flujo de anclajes complementarios en las junturas de arenisca y flujo térmico en sistemas NASAH. Sin embargo, en sistemas NASAH aplicamos el modelo de anclajes complementarios para identificar una amplia cantidad de procesos de anclaje y flujo vinculados al agua.

Como trabajo a futuro se puede evaluar la aplicación del modelo de anclajes complementarios a sistemas previamente analizados con las ecuaciones constitutivas E&V tradicionales, comparando su transitorio y analizando la variación de las dependencias funcionales de la ecuación de evolución con la densidad y la porosidad. Por ejemplo, encontramos que los resultados presentados por Noel *et al.* (2012) para la dependencia de la fuerza de adhesión con la velocidad de deslizamiento se pueden ajustar al considerar potencias de la densidad y la porosidad, las cuales a primer orden cambian el ancho de la transición entre los valores de saturación a baja y alta velocidad.

### Cuerda elástica: flujo colectivo de anclajes interactuantes con dinámica de umbrales

En el límite de un contacto puro sin confinados TR, la banda TR puede ser caracterizada por una única interfaz, generalmente rugosa y desordenada. En este sentido, la banda TR puede ser modelada por una interfaz elástica en un potencial estático y aleatorio. Si bien los sistemas elásticos en medios desordenados (EMD) desprecian los efectos viscosos, al ser cargados lentamente pueden presentar un flujo a nivel macroscópico determinado por una activación a nivel microscópico. Más aún, cuando presentan múltiples grados de libertad, los sistemas EMD presentan una dinámica de avalanchas la cual ha sido extensamente analizada en la situación de forzado homogéneo (i.e. donde la misma carga actúa sobre cada elemento del sistema), tanto analítica (Le Doussal & Wiese, 2013b) como numéricamente (Rosso *et al.*, 2009). Mucho menos se sabe sin embargo sobre el caso donde el forzado está localizado u ocurre sobre un sub-sistema de dimensión menor a la del sistema. El trabajo aquí presentado pretende contribuir en este tema, analizando específicamente uno de los objetos elásticos más simples: la cuerda elástica perteneciente a la clase de universalidad QEW (Figs. 2.7 y 2.9); i.e. un objeto unidimensional en un espacio de dos dimensiones ( $d = 1 + 1$ ) con una interacción elástica armónica de corto alcance.

En concreto, aplicamos una carga puntual con un resorte de constante  $k_{cg}$  cuyo extremo libre se mueve a velocidad constante, y comparamos los resultados con una carga homogénea. Mostramos que en ambos casos existe una longitud característica importante que llamamos  $\ell_m$  definida a partir del escaneo de las energías elásticas internas y externas con la extensión de las avalanchas. Bajo una carga homogénea,  $\ell_m$  controla el tamaño máximo de las avalanchas, i.e. no pueden haber avalanchas que produzcan un aumento de energía elástica interna menor a lo que pierde la carga externa. Más específicamente, se cumple  $\ell_m \sim 1/m$  donde  $m^2 := k_{cg}/k_{int}$ , de manera que el punto crítico se alcanza únicamente en el límite  $m^2 \rightarrow 0$ . Encontramos dos diferencias principales al aplicar un forzado local. Por un lado, pueden existir avalanchas con extensión mayor a  $\ell_m$ . De hecho, el tamaño máximo de las avalanchas está regulado por el tamaño del sistema. Esto nos permite concluir que la cuerda elástica se auto-organiza en un estado crítico fuera del equilibrio solamente bajo un forzado local. Esto es relevante por ejemplo si se considera que las avalanchas pueden representar los terremotos producto del deslizamiento abrupto de las placas tectónicas. En dichos sistemas, el tamaño máximo de los terremotos está regulado por la extensión máxima de las placas, por lo que se supone que están en un estado crítico auto-organizado. Por otro lado, al aplicar un forzado local se cumple que  $\ell_m \sim 1/m^2$  y resulta ser una longitud que separa avalanchas con dos comportamientos diferentes, cada uno caracterizado por una ley de potencias en su distribución de tamaños y por una forma espacial particular.

Mostramos que las avalanchas pequeñas ( $\ell < \ell_m$ ) se comportan como en el caso homogéneo mientras que las avalanchas grandes ( $\ell > \ell_m$ ) presentan un nuevo comportamiento con un exponente de decaimiento mayor. Además, en estos dos regímenes medimos la forma espacial media de las avalanchas, presentando un resultado novedoso tanto para un forzado local como homogéneo. La forma cambia de un perfil parabólico universal a uno asimétrico que crece no-linealmente en el punto de forzado. En esta presentación queda pendiente entender el origen de dichas formas y relacionar sus exponentes con  $\zeta$ , el exponente de rugosidad. Otro resultado interesante que presentamos es que ambos regímenes presentan el mismo valor de  $\zeta = 1.25$  correspondiente a la clase de universalidad de QEW.

También medimos la distribución de saltos locales en distintos puntos característicos de una avalancha. Observamos una pendiente baja para saltos pequeños que cambia hacia una pendiente alta en la distribución de saltos más largos. Esto es relevante por ejemplo para analizar la dinámica de vórtices superconductores forzados por la punta de un SPM. Muy recientemente, Shapira *et al.* (2015) han realizado dichos experimentos y analizado sus resultados en términos de exponentes críticos de objetos elásticos en equilibrio. Sin embargo, los resultados muestran efectos de histéresis importantes, característicos de sistemas fuera del equilibrio, por lo que el modelo utilizado en este trabajo puede ser aplicable. El modelo muestra que en el límite de un forzado local blando ( $m^2 \rightarrow 0$ ), las avalanchas de tamaño del sistema tienen un efecto importante, por lo que sugiere intentar medir la dinámica de vórtices simultáneamente del lado opuesto de la muestra y así poder distinguir las avalanchas de tamaño del sistema.

A partir de los resultados analizados concluimos que los sistemas forzados homogéneamente son más propensos a presentar una respuesta dúctil, i.e. se desplaza de a regiones menores al tamaño del sistema. Por el contrario, aquellos sistemas donde el forzado esté localizado, además de presentar un comportamiento dúctil, eventualmente presentan una respuesta frágil, i.e. con deslizamiento simultáneo de todas las regiones.

### Junturas milimétricas de arenisca

Durante el deslizamiento de la junta no sólo se midió la tensión de corte aplicada sino que el diseño experimental permitió realizar un monitoreo continuo de la amplitud y velocidad de las ondas transmitidas P- y S- de manera de obtener una medida directa de la dinámica interna, generalmente asociada a cambios en el área de contacto real y aquí interpretadas como cambios en la densidad de estructuras de anclaje.

Los experimentos muestran una respuesta dúctil a baja velocidad y ciclos RUF a alta velocidad. Estos ciclos están altamente influenciados por la inercia del sistema de medición, por lo que la fuerza de corte presenta oscilaciones aparentemente simétricas. Sin embargo, las mediciones geofísicas permiten identificar claramente la fase lenta y la fase rápida de los ciclos. Durante los ciclos se observan claros picos en la amplitud de la onda transmitida seguidos

de una caída gradual en el caso de la onda S- y una caída abrupta en el caso de la onda P-. El hecho de que los picos en las amplitudes de las ondas transmitidas P- y S- estén desfasados, junto con su dependencia opuesta con la velocidad en el régimen de respuesta dúctil, muestra que dichas ondas son sensibles a distintos tipos de contactos o estructuras de anclaje. Considerando la física de la propagación de cada onda es natural asociar a las ondas P- con estructuras verticales y a las ondas S- con estructuras horizontales. Estos experimentos muestran el potencial de utilizar los dos tipos de ondas de ultrasonido simultáneamente, algo atípico en la literatura.

En base al modelo de anclajes complementarios introducido en la sección 2.1 en el contexto de un oscilador, entendemos que la juntura analizada avanza por flujo de anclajes complementarios, donde a alta velocidad, una carga externa suficientemente rígida debería observar independencia cinética con una cantidad de estructuras de anclaje prácticamente constante e igual a su valor máximo.

Por más que hemos podido ajustar el máximo que presenta la respuesta cinética con el modelo de anclaje espinodal E&V, un análisis más detallado sugiere que los procesos de anclaje por deslizamiento son más importantes que los procesos de envejecimiento de manera que el máximo no se debe a un aumento del anclaje temporal al disminuir la velocidad sino a una inestabilidad cinética al aumentar la velocidad la cual disminuye el valor medio de la carga externa, pero mantiene su valor máximo o umbral. Esta inestabilidad es generada por las fluctuaciones de la carga externa que aceleran a la banda TR debido a que supera la resistencia máxima que puede presentar, tal como se espera del modelo de anclajes complementarios.

Queda pendiente realizar la simulación del modelo de anclajes complementarios, con dos tipos de estructuras de anclaje, una asociada a la onda P- y otra a la S- incorporando además la existencia de fuerza estocástica en la carga.

### Sistemas Nano-Aspereza-Sustrato en Ambiente Humedo (NASAH)

Uno de los objetivos de esta tesis ha sido implementar mediciones de rozamiento e indentaciones en contactos nanométricos mediante el uso de un SPM comercial. Si bien a nivel internacional, el estudio experimental de contactos nanométricos lleva casi 40 años, a nivel nacional es muy reciente. En particular, las mediciones de rozamiento entre nanocontactos no se han hecho en Argentina hasta el momento. La implementación de nuevos modos de medición con el SPM en el laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche, ha establecido las bases para continuar el estudio de nanocontactos en dicho establecimiento. Este trabajo ha requerido de múltiples esfuerzos para realizar y analizar las mediciones.

Por un lado, la observación de fenómenos de contacto interesantes requiere de un manejo de las señales del equipo de manera no convencional. Además, las grandes fluctuaciones observadas en las mediciones de nanocontactos requieren de un análisis estadístico para su correcta interpretación. Es por esto que un primer objetivo del trabajo fue lograr el control y automatización del movimiento de la punta del SPM. Esto permitió implementar distintos protocolos de movimiento y además realizar un número significativo de mediciones de manera automática. Asimismo, se buscó extraer múltiples señales en función del tiempo de manera de medir la respuesta instantánea de la punta ante dichos protocolos. Por otro lado, se ha hecho un análisis de la física de los contactos para interpretar correctamente las señales y dar cuenta de las limitaciones del equipo así como también de las variables relevantes que afectan la medición. Además, ha sido fundamental la automatización del análisis de datos para poder manejar el gran volumen de mediciones realizadas.

Todo esto en su conjunto, nos ha permitido estudiar la estática, cinética y dinámica de nanocontactos utilizando a la punta de un SPM como sistema modelo de un aspereza nanométrica rozando con un sustrato plano. Encontramos que el agua del ambiente (humedad) resulta ser un elemento determinante de la configuración de nanocontactos. Por ejemplo, se ha observado que el sistema NASAH funciona como un inyector de agua del ambiente hacia el sustrato y además que dicha agua condensada presenta propiedades visco-elásticas con tiempos de respuestas largos (segundos) y mayor estructura interna que un líquido. Presentamos casos de estudio que muestran que a menos que sea una situación excepcional como ocurre en sustratos de mica, el agua se comporta como adhesivo anti-deslizante, i.e. se opone a la separación vertical y al deslizamiento relativo de las superficies confinantes.

A partir del concepto de banda TR (en contraste con zonas de contacto 2D) resulta intuitivo diferenciar regiones espaciales con diferentes respuestas y procesos que van a determinar las dinámicas y fenómenos de contacto. Consideramos que cada región o cada proceso presenta una densidad de estructuras de anclaje característica,  $\theta_{pin}$ , que puede ser traducida en una cantidad de zonas de contacto o cantidad de enlaces y en algunos casos está estrechamente relacionada con la densidad del agua y el nivel de orden que presentan sus moléculas.

Hemos logrado medir ciclos RUF de la punta del SPM, en contraposición con una respuesta dúctil usualmente encontrada. Lo novedoso resulta ser que los deslizamientos abruptos de algunos nanómetros de largo no se deben a la corrugación atómica del sustrato como suele ser observado. Recientemente se reportaron observaciones de este mismo fenómeno en varios óxidos medidos en ultra alto vacío (Craciun *et al.*, 2016). Concluimos que el agua funciona como un lubricante, no en el sentido que disminuye el rozamiento, sino en que favorece una respuesta dúctil en lugar de una respuesta frágil de la banda TR.

Por otro lado, al igual que Li *et al.* (2011), al aplicar un protocolo Carga-Espera-Carga, observamos un aumento logarítmico de la caída en la señal lateral con el tiempo de espera. Concluimos que el agua favorece una respuesta



frágil, i.e. una caída abrupta en el rozamiento, debido a la formación de enlaces químicos.

### Consideraciones finales: en búsqueda de una visión universal e integral de los sistemas en rozamiento

Como enfatiza Popov (2016), uno de los objetivos principales de la tribología es construir una teoría general aún ausente que pueda establecer un número mínimo de parámetros necesarios para caracterizar un sistema en rozamiento. Por otro lado, el trabajo de Baumberger & Caroli (2006) ha mostrado la importancia de vincular los procesos tribo-reológicos que ocurren en distintas escalas y en distintos sistemas. Precisamente desde estas perspectivas encaramos nuestro trabajo, comparando modelos y experimentos presentados en distintas disciplinas, buscando aspectos y tendencias universales, y remarcando los elementos mínimos que debe tener un sistema en rozamiento para reproducir una determinada fenomenología. De hecho compartimos la visión presentada por (Israelachvili, 2011, p.18) de que con el transcurso del tiempo, la ciencia aumentará su aspecto interdisciplinario. Actualmente, lo usual es que cada disciplina utilice terminología específica que dificulta este proceso, pero si se logra superar esta barrera, la comprensión unificada de diferentes fenómenos se simplifica. Con esta filosofía, introducimos el concepto de la banda TR con el cual hemos podido analizar un amplio grupo de sistemas en rozamiento, incluyendo los sistemas lubricados bajo compresión y los sistema EMD; cada uno representando extremos opuestos del espectro de sistema en rozamiento, uno representativo de las propiedades líquidas y otro de las propiedades sólidas, respectivamente. Asimismo, para describir los modos de deslizamiento de sistemas en rozamiento desde un punto de vista genérico, encontramos adecuado el uso de los términos dúctil y frágil, originalmente utilizados en el estudio de la mecánica de sólidos 3D y luego extendido en el ámbito de geología.

La idea detrás de la observación de fenómenos universales es que un gran número de sistemas en rozamiento presentan suficientes grados de libertad internos como para que el promedio de las fuerzas microscópicas (elementales o individuales) resulte en una ley constitutiva macroscópica (global) que determinina la dependencia cualitativa de los fenómenos de rozamiento. Los procesos microscópicos específicos de cada sistema influyen en dependencias de mayor orden -en el sentido de una expansión en serie- del rozamiento con variables macroscópicas como la compresión. Expresado de otra forma, si bien dicha ley resulta de los procesos microscópicos específicos de cada sistema -e.g. condensación de un puente de agua en una cavidad nanométrica o intercambio abrupto de la posición de granos en un sistema granular forzado-, consideramos que se puede derivar a partir de aspectos comunes entre todos los procesos microscópicos que van a condicionar las tendencias típicas; e.g. la existencia de un umbral que debe superarse para que el proceso se desarrolle.

Un aspecto fundamental para agrupar a los sistemas en rozamiento es respecto a su dimensionalidad y en consecuencia a la dependencia de los procesos de anclaje y flujo con la compresión. Consideramos que el análisis realizado en esta tesis y el concepto de banda TR se aplican a sistemas delgados, posiblemente caracterizados con una dimensión fractal entre dos y tres, i.e. donde sus propiedades como la densidad, compresibilidad, difusión de vacancias o propagación de ondas se diferencian de las propiedades de un sistema equivalente 3D y se asemejan más a las de un sistema 2D. Sin embargo, son más que un sistema puramente 2D debido a la capacidad de formar y romper estructuras de anclaje en una tercer dimensión. A raíz de este análisis proponemos que la variación de la forma de la respuesta cinética al cambiar la compresión es una forma de caracterizar a los sistemas en rozamiento que debe explorarse más de lo usual.



# Bibliografía

- Aharonov, Einat, & Scholz, Christopher H. 2018. A Physics-Based Rock Friction Constitutive Law: Steady State Friction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **123**(2), 1591–1614.
- Alava, Mikko J., Nukala, Phani K. V. V., & Zapperi, Stefano. 2006. Statistical models of fracture. *Advances in Physics*, **55**(3-4), 349–476.
- Alazizi, Ala, Barthel, Anthony J., Surdyka, Nicholas D., Luo, Jiawei, & Kim, Seong H. 2015. Vapors in the ambient - A complication in tribological studies or an engineering solution of tribological problems? *Friction*, **3**(2), 85–114.
- Ando, Y. 2005. Effect of capillary formation on friction and pull-off forces measured on submicron-size asperities. *Tribology Letters*, **19**(1), 29–36.
- Aragón, L. E., & Jagla, E. A. 2013. Spatial and temporal forecasting of large earthquakes in a spring-block model of a fault. *Geophysical Journal International*, **195**(3), 1763.
- Aragón, L. E., Jagla, E. A., & Rosso, A. 2012. Seismic cycles, size of the largest events, and the avalanche size distribution in a model of seismicity. *Phys. Rev. E*, **85**(Apr), 046112.
- Aragón, L. E., Kolton, A. B., Le Doussal, P., Wiese, K. J., & Jagla, E. A. 2016. Avalanches in tip-driven interfaces in random media. *EPL*, **113**(1), 10002.
- Aragón, L. E., Gheibi, A., Masoumi, H., & Hedayat, A. 2018 (june). Geophysical Imaging of Frictional Contacts and Processes in Shaly Sandstone Rock Joints. In: *Proceedings of the 52th US Rock Mechanics Symposium*.
- Aragón, L.E. 2011 (Dec). *Statistical modelling of seismic phenomena*. Master in Physical Science, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro.
- Asay, David B., & Kim, Seong H. 2005. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(35), 16760–16763. PMID: 16853134.
- Asay, David B., & Kim, Seong H. 2006. Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(17).
- Bar-Sinai, Yohai, Spatschek, Robert, Brener, Efim A., & Bouchbinder, Eran. 2014. On the velocity-strengthening behavior of dry friction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **119**(3), 1738–1748.
- Barabasi, A.L., & Stanley, H.E. 1995. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press.
- Barnes, Howard A. 1999. The yield stress—a review—everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **81**(1), 133 – 178.
- Barnes, P, Tabor, D, & Walker, JCF. 1971. The friction and creep of polycrystalline ice. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **324**(1557), 127–155.
- Barthel, Anthony J., Al-Azizi, Ala', Surdyka, Nicholas D., & Kim, Seong H. 2014. Effects of Gas or Vapor Adsorption on Adhesion, Friction, and Wear of Solid Interfaces. *Langmuir*, **30**(11), 2977–2992. PMID: 24180252.
- Baumberger, T. 1996. *Dry Friction Dynamics at Low Velocities*. Dordrecht: Springer Netherlands. Pages 1–26.
- Baumberger, T., Berthoud, P., & Caroli, C. 1999. Physical analysis of the state- and rate-dependent friction law. II. Dynamic friction. *Phys. Rev. B*, **60**(Aug), 3928–3939.
- Baumberger, Tristan, & Caroli, Christiane. 2006. Solid friction from stick–slip down to pinning and aging. *Advances in Physics*, **55**(3-4), 279–348.

- Beeler, N. M., Tullis, T. E., & Weeks, J. D. 1994. The roles of time and displacement in the evolution effect in rock friction. *Geophysical Research Letters*, **21**(18), 1987–1990.
- Ben-David, Oded, Rubinstein, Shmuel M., & Fineberg, Jay. 2010. Slip-stick and the evolution of frictional strength. *Nature*, **463**(7277), 76–79.
- Bennewitz, Roland. 2015. *Friction Force Microscopy*. Cham: Springer International Publishing. Pages 3–16.
- Berger, E.J. 2002. Friction modeling for dynamic system simulation. *Applied Mechanics Reviews*, **55**(6), 535–577.
- Berthoud, P., & Baumberger, T. 1998. Shear stiffness of a solid–solid multicontact interface. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **454**(1974), 1615–1634.
- Berthoud, P., Baumberger, T., G'Sell, C., & Hiver, J.-M. 1999. Physical analysis of the state- and rate-dependent friction law: Static friction. *Phys. Rev. B*, **59**(Jun), 14313–14327.
- Bhattacharya, Pathikrit, Rubin, Allan M., Bayart, Elsa, Savage, Heather M., & Marone, Chris. 2015. Critical evaluation of state evolution laws in rate and state friction: Fitting large velocity steps in simulated fault gouge with time-, slip-, and stress-dependent constitutive laws. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **120**(9), 6365–6385. 2015JB012437.
- Bhushan, Bharat. 2003. Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **21**(6), 2262–2296.
- Bhushan, Bharat. 2010. *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology, vol. 2*. Nanoscience and technology. Springer.
- Bluhm, Hendrik, & Salmeron, Miquel. 1999. Growth of nanometer thin ice films from water vapor studied using scanning polarization force microscopy. *The Journal of Chemical Physics*, **111**(15), 6947–6954.
- Bocquet, L, Charlaix, E, Ciliberto, S, & Crassous, J. 1998. Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, **396**, 735–737.
- Bouchbinder, Eran, Brener, Efim A., Barel, Itay, & Urbakh, Michael. 2011. Slow Cracklike Dynamics at the Onset of Frictional Sliding. *Phys. Rev. Lett.*, **107**(Nov), 235501.
- Bowden, F. P., & Tabor, D. 1939. The Area of Contact between Stationary and between Moving Surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **169**(938), 391–413.
- Bowden, F P, & Tabor, D. 1954. *The Friction and Lubrication of Solids*. Oxford University Press.
- Braun, O. M., Barel, I., & Urbakh, M. 2009. Dynamics of Transition from Static to Kinetic Friction. *Phys. Rev. Lett.*, **103**(Nov), 194301.
- Braun, O.M., & Naumovets, A.G. 2006. Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction. *Surface Science Reports*, **60**(6–7), 79 – 158.
- Brazovskii, Serguei, & Nattermann, Thomas. 2004. Pinning and sliding of driven elastic systems: from domain walls to charge density waves. *Advances in Physics*, **53**(2), 177–252.
- Buijze, Loes, Niemeijer, André R., Han, Raehee, Shimamoto, Toshihiko, & Spiers, Christopher J. 2017. Friction properties and deformation mechanisms of halite(-mica) gouges from low to high sliding velocities. *Earth and Planetary Science Letters*, **458**, 107 – 119.
- Buldyrev, S. V., Barabási, A.-L., Caserta, F., Havlin, S., Stanley, H. E., & Vicsek, T. 1992. Anomalous interface roughening in porous media: Experiment and model. *Phys. Rev. A*, **45**(Jun), R8313–R8316.
- Burridge, R., & Knopoff, L. 1967. Model and theoretical seismicity. *Bull. Seismol. Soc. Am.*, **57**, 341.
- Burwell, J. T., & Rabinowicz, E. 1953. The Nature of the Coefficient of Friction. *Journal of Applied Physics*, **24**(2), 136–139.
- Butt, Hans-Jürgen, & Kappl, Michael. 2009. Normal capillary forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **146**(1–2), 48 – 60.
- Butt, Hans-Jürgen, Farshchi-Tabrizi, Mahdi, & Kappl, Michael. 2006. Using capillary forces to determine the geometry of nanocontacts. *Journal of Applied Physics*, **100**(2).

- Byerlee, J. 1978. *Friction of Rocks*. Basel: Birkhäuser Basel. Pages 615–626.
- Caballero, Nirvana B., Ferrero, Ezequiel E., Kolton, Alejandro B., Curiale, Javier, Jeudy, Vincent, & Bustingorry, Sebastian. 2018. Magnetic domain wall creep and depinning: A scalar field model approach. *Phys. Rev. E*, **97**(Jun), 062122.
- Capozza, Rosario, & Urbakh, Michael. 2012. Static friction and the dynamics of interfacial rupture. *Phys. Rev. B*, **86**(Aug), 085430.
- Cappella, B., & Dietler, G. 1999. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, **34**(1-3), 1–104.
- Carlson, J. M., & Batista, A. A. 1996. Constitutive relation for the friction between lubricated surfaces. *Phys. Rev. E*, **53**(Apr), 4153–4165.
- Caroli, C., & Nozières, P. 1998. Hysteresis and elastic interactions of microasperities in dry friction. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, **4**(2), 233–246.
- Carpenter, B. M., Ikari, M. J., & Marone, C. 2016. Laboratory observations of time-dependent frictional strengthening and stress relaxation in natural and synthetic fault gouges. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **121**(2), 1183–1201. 2015JB012136.
- Carpick, R. W., Agraït, N., Ogletree, D. F., & Salmeron, M. 1996. Variation of the Interfacial Shear Strength and Adhesion of a Nanometer-Sized Contact. *Langmuir*, **12**(13), 3334–3340.
- Carpick, R. W., Ogletree, D. F., & Salmeron, M. 1997. Lateral stiffness: A new nanomechanical measurement for the determination of shear strengths with friction force microscopy. *Applied Physics Letters*, **70**(12), 1548–1550.
- Carpick, Robert W, & Salmeron, Miquel. 1997. Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy. *Chemical Reviews*, **97**(4), 1163–1194.
- Chang, Huan-Pu, Chu, En-De, Yeh, Yu-Ting, Wu, Yueh-Chun, Lo, Fang-Yuh, Wang, Wei-Hua, Chern, Ming-Yau, & Chiu, Hsiang-Chih. 2017. Influence of Oxygen Vacancies on the Frictional Properties of Nanocrystalline Zinc Oxide Thin Films in Ambient Conditions. *Langmuir*, **0**(0), null. PMID: 28812363.
- Chang, WR, Etsion, I, & Bogoy, D BASME. 1987. An elastic-plastic model for the contact of rough surfaces. *Journal of tribology*, **109**(2), 257–263.
- Chen, Jinyu, Ratera, Imma, Park, Jeong Young, & Salmeron, Miquel. 2006. Velocity Dependence of Friction and Hydrogen Bonding Effects. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(Jun), 236102.
- Chen, Yan-Jiun, Papanikolaou, Stefanos, Sethna, James P., Zapperi, Stefano, & Durin, Gianfranco. 2011. Avalanche spatial structure and multivariable scaling functions: Sizes, heights, widths, and views through windows. *Phys. Rev. E*, **84**(Dec), 061103.
- Cheng, Shengfeng, & Robbins, Mark O. 2014. Capillary adhesion at the nanometer scale. *Phys. Rev. E*, **89**(Jun), 062402.
- Chester, Frederick M., & Higgs, N. G. 1992. Multimechanism friction constitutive model for ultrafine quartz gouge at hypocentral conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **97**(B2), 1859–1870.
- Chianca, C. V., Sá Martins, J. S., & de Oliveira, P. M.C. 2009. Mapping the train model for earthquakes onto the stochastic sandpile model. *Eur. Phys. J. B*, **68**(4), 549–555.
- Christensen, Kim, Corral, Álvaro, Frette, Vidar, Feder, Jens, & Jøssang, Torstein. 1996. Tracer Dispersion in a Self-Organized Critical System. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(Jul), 107–110.
- Clotet, Xavier, Ortín, Jordi, & Santucci, Stéphane. 2014. Disorder-induced capillary bursts control intermittency in slow imbibition. *Physical review letters*, **113**(7), 074501.
- Craciun, A D, Gallani, J L, & Rastei, M V. 2016. Stochastic stick-slip nanoscale friction on oxide surfaces. *Nanotechnology*, **27**(5), 055402.
- Cuberes, Maria Teresa. 2015. *Nanoscale Friction and Ultrasonics*. Cham: Springer International Publishing. Pages 35–55.
- de Sousa Vieira, Maria. 1992. Self-organized criticality in a deterministic mechanical model. *Phys. Rev. A*, **46**(Nov), 6288–6293.

- den Hartog, S.A.M., & Spiers, C.J. 2013. Influence of subduction zone conditions and gouge composition on frictional slip stability of megathrust faults. *Tectonophysics*, **600**, 75 – 90. Great Earthquakes along Subduction Zones.
- Deng, Zhao, Smolyanitsky, Alex, Li, Qunyang, Feng, Xi-Qiao, & Cannara, Rachel J. 2012. Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale. *Nature materials*, **11**(12), 1032–1037.
- Dieterich, James H. 1972. Time-dependent friction in rocks. *Journal of Geophysical Research*, **77**(20), 3690–3697.
- Dieterich, James H. 1978. Time-dependent friction and the mechanics of stick-slip. *pure and applied geophysics*, **116**(4), 790–806.
- Dieterich, James H. 1979a. Modeling of rock friction: 1. Experimental results and constitutive equations. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **84**(B5), 2161–2168.
- Dieterich, James H. 1979b. Modeling of rock friction: 2. Simulation of preseismic slip. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **84**(B5), 2169–2175.
- Dieterich, James H. 1992. Earthquake nucleation on faults with rate-and state-dependent strength. *Tectonophysics*, **211**(1), 115 – 134.
- Dieterich, James H. 2013. *A Model for the Nucleation of Earthquake Slip*. American Geophysical Union (AGU). Pages 37–47.
- Dieterich, James H., & Conrad, Gerald. 1984. Effect of humidity on time- and velocity-dependent friction in rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **89**(B6), 4196–4202.
- Dieterich, James H., & Kilgore, Brian D. 1994. Direct observation of frictional contacts: New insights for state-dependent properties. *Pure and Applied Geophysics PAGEOPH*, **143**(1-3), 283–302.
- Dieterich, J.H. 2007. 4.04 - Applications of Rate- and State-Dependent Friction to Models of Fault-Slip and Earthquake Occurrence. *Pages 93 – 110 of: Schubert, Gerald (ed), Treatise on Geophysics (Second Edition)*, second edition edn. Oxford: Elsevier.
- Dinelli, F., Biswas, S. K., Briggs, G. A. D., & Kolosov, O. V. 1997. Ultrasound induced lubricity in microscopic contact. *Applied Physics Letters*, **71**(9), 1177–1179.
- Dobrinevski, A., Le Doussal, P., & Wiese, K.J. 2014. Avalanche shape and exponents beyond mean-field theory. *EPL*, **108**, 66002.
- Dong, Y., Gao, H., & Martini, A. 2012. Suppression of atomic friction under cryogenic conditions: The role of athermal instability in AFM measurements. *EPL (Europhysics Letters)*, **98**(1), 16002.
- Dong, Yalin, Gao, Hongyu, Martini, Ashlie, & Egberts, Philip. 2014. Reinterpretation of velocity-dependent atomic friction: Influence of the inherent instrumental noise in friction force microscopes. *Phys. Rev. E*, **90**(Jul), 012125.
- Drobek, Tanja, Stark, Robert W., & Heckl, Wolfgang M. 2001. Determination of shear stiffness based on thermal noise analysis in atomic force microscopy: Passive overtone microscopy. *Phys. Rev. B*, **64**(Jun), 045401.
- Drummond, Carlos, & Israelachvili, Jacob. 2001. Dynamic phase transitions in confined lubricant fluids under shear. *Phys. Rev. E*, **63**(Mar), 041506.
- Dwyer-Joyce, R. S. 2005. The Application of Ultrasonic NDT Techniques in Tribology. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, **219**(5), 347–366.
- Evstigneev, Mykhaylo, & Reimann, Peter. 2013. Thermally Activated Contact Strengthening Explains Nonmonotonic Temperature and Velocity Dependence of Atomic Friction. *Phys. Rev. X*, **3**(Nov), 041020.
- Farshchi-Tabrizia, Mahdi, Kappl, Michael, & Butt, Hans-Jürgen. 2008. Influence of Humidity on Adhesion: An Atomic Force Microscope Study. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **22**(2), 181–203.
- Ferrero, Ezequiel E., Bustingorry, Sebastian, Kolton, Alejandro B., & Rosso, Alberto. 2013. Numerical approaches on driven elastic interfaces in random media. *Comptes Rendus Physique*, **14**(8), 641 – 650. Disordered systems / Systèmes désordonnés.
- Fisher, Daniel S. 1985. Sliding charge-density waves as a dynamic critical phenomenon. *Phys. Rev. B*, **31**(Feb), 1396–1427.

- Fisher, D.S. 1998. Collective transport in random media: From superconductors to earthquakes. *Phys. Rep.*, **301**, 113–150.
- Frette, Vidar, Christensen, Kim, Malthé-Sorensen, Anders, Feder, Jens, Jossang, Torstein, & Meakin, Paul. 1996. Avalanche dynamics in a pile of rice. *Nature (London)*, **379**(49).
- Frye, Kevin M., & Marone, Chris. 2002. Effect of humidity on granular friction at room temperature. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **107**(B11), ETG 11–1–ETG 11–13. 2309.
- Gao, Jianping, Luedtke, W. D., Gourdon, D., Ruths, M., Israelachvili, J. N., & Landman, Uzi. 2004. Frictional Forces and Amontons' Law: From the Molecular to the Macroscopic Scale. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**(11), 3410–3425.
- García, Ricardo, Calleja, Montserrat, & Rohrer, Heinrich. 1999. Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field induced formation of nanometer size water bridges. *Journal of Applied Physics*, **86**(4), 1898–1903.
- Gheibi, A., Slouka, S., & Hedayat, A. 2018 (june). Ultrasonic investigation of friction processes in granular gouge materials. In: *Proceedings of the 52th US Rock Mechanics Symposium*.
- Gheibi, Amin, & Hedayat, Ahmadreza. 2018. Ultrasonic investigation of granular materials subjected to compression and crushing. *Ultrasonics*, **87**, 112–125.
- Giessibl, Franz. 1994. Atomic Force Microscopy in Ultrahigh Vacuum. *Japanese Journal of Applied Physics*, **33**(6S), 3726.
- Gil, A., Colchero, J., Luna, M., Gómez-Herrero, J., & Baró, A. M. 2000. Adsorption of Water on Solid Surfaces Studied by Scanning Force Microscopy. *Langmuir*, **16**(11), 5086–5092.
- Gnecco, E., Bennewitz, R., Gyalog, T., Loppacher, Ch., Bammerlin, M., Meyer, E., & Güntherodt, H.-J. 2000. Velocity Dependence of Atomic Friction. *Phys. Rev. Lett.*, **84**(Feb), 1172–1175.
- Gnecco, E, Bennewitz, R, Gyalog, T, & Meyer, E. 2001. Friction experiments on the nanometre scale. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**(31), R619.
- Gosvami, Nitya Nand, Feldmann, Michael, Peguiron, Joël, Moseler, Michael, Schirmeisen, André, & Bennewitz, Roland. 2011. Ageing of a microscopic sliding gold contact at low temperatures. *Physical review letters*, **107**(14), 144303.
- Gravish, Nick, Wilkinson, Matt, Sponberg, Simon, Parness, Aaron, Esparza, Noe, Soto, Daniel, Yamaguchi, Tetsuo, Broide, Michael, Cutkosky, Mark, Creton, Costantino, & Autumn, Kellar. 2009. Rate-dependent frictional adhesion in natural and synthetic gecko setae. *Journal of The Royal Society Interface*, **7**(43), 259–269.
- Greiner, Christian, Felts, Jonathan R, Dai, Zhenting, King, William P, & Carpick, Robert W. 2010. Local nanoscale heating modulates single-asperity friction. *Nano Letters*, **10**(11), 4640–4645.
- Greiner, Christian, Felts, Jonathan R, Dai, Zhenting, King, William P, & Carpick, Robert W. 2012. Controlling Nanoscale Friction through the Competition between Capillary Adsorption and Thermally Activated Sliding. *ACS nano*, **6**(5), 4305–13.
- Grierson, D. S., Flater, E. E., & Carpick, R. W. 2005. Accounting for the JKR–DMT transition in adhesion and friction measurements with atomic force microscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **19**(3-5), 291–311.
- Grobelny, J., Pradeep, N., Kim, D.-I., & Ying, Z. C. 2006. Quantification of the meniscus effect in adhesion force measurements. *Applied Physics Letters*, **88**(9).
- Gu, Ji-Cheng, Rice, James R., Ruina, Andy L., & Tse, Simon T. 1984. Slip motion and stability of a single degree of freedom elastic system with rate and state dependent friction. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **32**(3), 167 – 196.
- Gueye, Birahima, Zhang, Yan, Wang, Yujuan, & Chen, Yunfei. 2015. Origin of frictional ageing by molecular dynamics simulation of a silicon tip sliding over a diamond substrate. *Tribology International*, **86**, 10 – 16.
- He, Mingyan, Szuchmacher Blum, Amy, Aston, D. Eric, Buenviaje, Cynthia, Overney, René M., & Luginbühl, Reto. 2001. Critical phenomena of water bridges in nanoasperity contacts. *The Journal of Chemical Physics*, **114**(3), 1355–1360.



- Hedayat, A, Bobet, A, Pyrak-Nolte, LJ, *et al.* . 2012. Monitoring slip initiation and propagation along frictional interfaces with seismic wave transmission. *In: 46th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*. American Rock Mechanics Association.
- Hedayat, Ahmadreza. 2013. *Mechanical and geophysical characterization of damage in rocks*.
- Hedayat, Ahmadreza, & Hinton, John. 2017. *Geophysical Waveform & Frequency Attenuation as a Precursor to Rock Shear Failure*. Pages 633–642.
- Hedayat, Ahmadreza, Pyrak-Nolte, Laura J., & Bobet, Antonio. 2014. Multi-Modal Monitoring of Slip Along Frictional Discontinuities. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, **47**(5), 1575–1587.
- Hedayat, Ahmadreza, Haeri, Hadi, Hinton, John, Masoumi, Hossein, & Spagnoli, Giovanni. 2018. Geophysical Signatures of Shear Induced Damage and Frictional Processes on Rock Joints. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **123**(2), 1143–1160. 2017JB014773.
- Heslot, F., Baumberger, T., Perrin, B., Caroli, B., & Caroli, C. 1994. Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics: Experiments and a heuristic model. *Phys. Rev. E*, **49**(Jun), 4973–4988.
- Hodge, Ian M. 1995. Physical Aging in Polymer Glasses. *Science*, **267**(5206), 1945–1947.
- Hölscher, H., Schwarz, U.D., & Wiesendanger, R. 1997. Modelling of the scan process in lateral force microscopy. *Surface Science*, **375**(2–3), 395 – 402.
- Homola, Andrew M., Israelachvili, Jacob N., McGuiggan, Patricia M., & Gee, Michelle L. 1990. Fundamental experimental studies in tribology: The transition from “interfacial” friction of undamaged molecularly smooth surfaces to “normal” friction with wear. *Wear*, **136**(1), 65 – 83.
- Hori, Takane, Kato, Naoyuki, Hirahara, Kazuro, Baba, Toshitaka, & Kaneda, Yoshiyuki. 2004. A numerical simulation of earthquake cycles along the Nankai Trough in southwest Japan: lateral variation in frictional property due to the slab geometry controls the nucleation position. *Earth and Planetary Science Letters*, **228**(3), 215 – 226.
- Hu, J., Xiao, X.D., Ogletree, D.F., & Salmeron, M. 1995a. Atomic scale friction and wear of mica. *Surface Science*, **327**(3), 358 – 370.
- Hu, J., Xiao, X. D., Ogletree, D. F., & Salmeron, M. 1995b. Imaging the Condensation and Evaporation of Molecularly Thin Films of Water with Nanometer Resolution. *Science*, **268**(5208), 267–269.
- Ibrahim, R.A. 1994. Friction-Induced Vibration, Chatter, Squeal, and Chaos—Part I: Mechanics of Contact and Friction. *ASME. Appl. Mech. Rev.*, **47**(7), 209 – 226.
- Israelachvili, Jacob N. 2011. *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition: Revised Third Edition*. 3 edn. Academic Press.
- Israelachvili, Jacob N., Chen, You-Lung, & Yoshizawa, Hisae. 1994. Relationship between adhesion and friction forces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **8**(11), 1231–1249.
- Jacobs, Tevis D. B., Ryan, Kathleen E., Keating, Pamela L., Grierson, David S., Lefever, Joel A., Turner, Kevin T., Harrison, Judith A., & Carpick, Robert W. 2013. The Effect of Atomic-Scale Roughness on the Adhesion of Nanoscale Asperities: A Combined Simulation and Experimental Investigation. *Tribology Letters*, **50**(1), 81–93.
- Jagla, E A. 2010. Towards a modeling of the time dependence of contact area between solid bodies. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, **2010**(06), P06006.
- Jagla, E. A. 2012. Velocity weakening and possibility of aftershocks in nanoscale friction experiments. *Phys. Rev. B*, **86**(Oct), 155408.
- Jagla, E. A., & Kolton, A. B. 2010a. A mechanism for spatial and temporal earthquake clustering. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **115**(B5). B05312.
- Jagla, E. A., & Kolton, A. B. 2010b. A mechanism for spatial and temporal earthquake clustering. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **115**(B5). B05312.
- Jane Wang, Q., & Chung, Yip-Wah (eds.). 2013. *Encyclopedia of Tribology*. 1 edn. Springer US.
- Jinesh, K. B., & Frenken, J. W. M. 2006. Capillary Condensation in Atomic Scale Friction: How Water Acts like a Glue. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(Apr), 166103.

- Jinesh, K. B., & Frenken, J. W. M. 2008. Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature. *Phys. Rev. Lett.*, **101**(Jul), 036101.
- Johnson, K.L. 1998. Mechanics of adhesion. *Tribology International*, **31**(8), 413 – 418.
- Jones, Robert, Pollock, Hubert M., Cleaver, Jamie A. S., & Hodges, Christopher S. 2002. Adhesion Forces between Glass and Silicon Surfaces in Air Studied by AFM: Effects of Relative Humidity, Particle Size, Roughness, and Surface Treatment. *Langmuir*, **18**(21), 8045–8055.
- Kafri, Yariv, Nelson, David R., & Polkovnikov, Anatoli. 2007. Unzipping vortices in type-II superconductors. *Phys. Rev. B*, **76**(Oct), 144501.
- Kame, Nobuki, Fujita, Satoshi, Nakatani, Masao, & Kusakabe, Tetsuya. 2013. Earthquake cycle simulation with a revised rate- and state-dependent friction law. *Tectonophysics*, **600**, 196 – 204. Great Earthquakes along Subduction Zones.
- Kardar, Mehran. 1998. Nonequilibrium dynamics of interfaces and lines. *Physics Reports*, **301**(1–3), 85 – 112.
- Katano, Yu, Nakano, Ken, Otsuki, Michio, & Matsukawa, Hiroshi. 2014. Novel Friction Law for the Static Friction based on Local Precursor Slipping. *Sci. Rep.*, **4**(Sep).
- Kavehpour, HP, & McKinley, GH. 2004. Tribo-rheometry: from gap-dependent rheology to tribology. *Tribology Letters*, **17**(2), 327–335.
- Kendall, Kevin. 2001. *Molecular adhesion and its applications: the sticky universe*. Springer Science & Business Media.
- Kendall, Kevin, & Tabor, David. 1971. An ultrasonic study of the area of contact between stationary and sliding surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **323**(1554), 321–340.
- Klinshov, Vladimir V., Nekorkin, Vladimir I., & Kurths, Jürgen. 2016. Stability threshold approach for complex dynamical systems. *New Journal of Physics*, **18**(Jan.). Acknowledgments This paper was developed within the scope of the IRTG 1740/TRP 2011/50151-0, funded by the DFG/FAPESP, and supported by the Government of the Russian Federation (Agreement No. 14.Z50.31.0033 with the Institute of Applied Physics RAS). The first author thanks Dr Roman Ovsyannikov for valuable discussions regarding estimation of the mistake probability.
- Krim, Jacqueline. 2002. Surface science and the atomic-scale origins of friction: what once was old is new again. *Surface Science*, **500**(1), 741 – 758.
- Krylov, Sergey Yu., & Frenken, Joost W. M. 2014. The physics of atomic-scale friction: Basic considerations and open questions. *physica status solidi (b)*, **251**(4), 711–736.
- Kudryavtsev, Yaroslav V., Gelinck, Edwin, & Fischer, Hartmut R. 2009. Theoretical investigation of van der Waals forces between solid surfaces at nanoscales. *Surface Science*, **603**(16), 2580 – 2587.
- L. Bureau, T. Baumberger, & C. Caroli. 2002. Rheological aging and rejuvenation in solid friction contacts. *Eur. Phys. J. E*, **8**(3), 331–337.
- Labuda, Aleksander, Bates, Jeffrey R., & Grütter, Peter H. 2011. The noise of coated cantilevers. *Nanotechnology*, **23**(2), 025503.
- Labuda, Aleksander, Lysy, Martin, Paul, William, Miyahara, Yoichi, Grütter, Peter, Bennewitz, Roland, & Sutton, Mark. 2012. Stochastic noise in atomic force microscopy. *Phys. Rev. E*, **86**(Sep), 031104.
- Landes, François P. 2016. Viscoelastic Interfaces Driven in Disordered Media. *Pages 113–166 of: Viscoelastic Interfaces Driven in Disordered Media*. Springer.
- Lantz, M. A., O’Shea, S. J., Welland, M. E., & Johnson, K. L. 1997. Atomic-force-microscope study of contact area and friction on **NbSe<sub>2</sub>**. *Phys. Rev. B*, **55**(Apr), 10776–10785.
- Lapusta, Nadia, & Rice, James R. 2003. Nucleation and early seismic propagation of small and large events in a crustal earthquake model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **108**(B4), n/a–n/a. 2205.
- Lapusta, Nadia, Rice, James R., Ben-Zion, Yehuda, & Zheng, Gutuan. 2000. Elastodynamic analysis for slow tectonic loading with spontaneous rupture episodes on faults with rate- and state-dependent friction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **105**(B10), 23765–23789.

- Le Doussal, Pierre, & Wiese, Kay Jörg. 2013a. Avalanche dynamics of elastic interfaces. *Phys. Rev. E*, **88**(Aug), 022106.
- Le Doussal, Pierre, & Wiese, Kay Jörg. 2013b. Avalanche dynamics of elastic interfaces. *Phys. Rev. E*, **88**(Aug), 022106.
- Le Doussal, Pierre, Middleton, A. Alan, & Wiese, Kay Jörg. 2009. Statistics of static avalanches in a random pinning landscape. *Phys. Rev. E*, **79**(May), 050101.
- LeDoussal, P., & Wiese, K.J. 2014. An exact mapping of the stochastic field theory for Manna sandpiles to interfaces in random media. *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 110601.
- Lee, Chul-Hee, & Polycarpou, Andreas A. 2007. Static friction experiments and verification of an improved elastic-plastic model including roughness effects. *Journal of Tribology*, **129**(4), 754–760.
- Leeman, John, Scuderi, Marco Maria, Marone, Chris, & Saffer, Demian. 2015. Stiffness evolution of granular layers and the origin of repetitive, slow, stick-slip frictional sliding. *Granular Matter*, **17**(4), 447–457.
- Leeman, JR, Saffer, DM, Scuderi, MM, & Marone, C. 2016. Laboratory observations of slow earthquakes and the spectrum of tectonic fault slip modes. *Nature communications*, **7**.
- Levy, R, & Maaloum, M. 2002. Measuring the spring constant of atomic force microscope cantilevers: thermal fluctuations and other methods. *Nanotechnology*, **13**(1), 33–37.
- Li, Qunyang, & Kim, Kyung-Suk. 2008. Micromechanics of friction: effects of nanometre-scale roughness. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **464**(2093), 1319–1343.
- Li, Qunyang, Tullis, Terry, Goldsby, David, & Carpick, Robert W. 2011. Frictional ageing from interfacial bonding and the origins of rate and state friction. *Nature*, **480**(7376), 233–236.
- Liu, Xin-Z., Ye, Zhijiang, Dong, Yalin, Egberts, Philip, Carpick, Robert W., & Martini, Ashlie. 2015. Dynamics of Atomic Stick-Slip Friction Examined with Atomic Force Microscopy and Atomistic Simulations at Overlapping Speeds. *Phys. Rev. Lett.*, **114**(Apr), 146102.
- Liu, Yun, & Szlufarska, Izabela. 2012. Chemical Origins of Frictional Aging. *Phys. Rev. Lett.*, **109**(Nov), 186102.
- LU, KEVIN, BRODSKY, E. E., & KAVEHPOUR, H. P. 2007. Shear-weakening of the transitional regime for granular flow. *Journal of Fluid Mechanics*, **587**, 347–372.
- Luan, Binqun, & Robbins, Mark O. 2005. The breakdown of continuum models for mechanical contacts. *Nature*, **435**(7044), 929–932.
- Luengo, Gustavo, Schmitt, Franz-Josef, Hill, Robert, & Israelachvili, Jacob. 1997. Thin film rheology and tribology of confined polymer melts: contrasts with bulk properties. *Macromolecules*, **30**(8), 2482–2494.
- Maier, Sabine, Gnecco, Enrico, & Meyer, Ernst. 2015. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Cham: Springer International Publishing. Chap. Atomic-Scale Friction Measurements in Ultra-High Vacuum, pages 95–114.
- Marone, Chris. 1997. On the rate of frictional healing and the constitutive law for time- and slip-dependent friction. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **34**(3), 187.e1 – 187.e17.
- Marone, Chris. 1998a. The effect of loading rate on static friction and the rate of fault healing during the earthquake cycle. *Nature*, **391**(6662), 69–72.
- Marone, Chris. 1998b. Laboratory-Derived Friction Laws and Their Application To Seismic Faulting. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **26**(1), 643–696.
- Mate, C Mathew. 2008. *Tribology on the small scale: a bottom up approach to friction, lubrication, and wear*. Oxford University Press.
- Mazéran, Pierre-Emmanuel. 2006. Effect of sliding velocity on capillary condensation and friction force in a nanoscopic contact. *Materials Science and Engineering: C*, **26**(5–7), 751 – 755. Current Trends in Nanoscience - from Materials to Applications Proceedings of the European Materials Research Society 2005 - Symposium A.
- Mazéran, Pierre-Emmanuel, & Beyaoui, Moez. 2008. Initiation of sliding of an elastic contact at a nanometer scale under a scanning force microscope probe. *Tribology Letters*, **30**(1), 1–11.

- Miranda, P. B., Xu, Lei, Shen, Y. R., & Salmeron, Miquel. 1998. Icelike Water Monolayer Adsorbed on Mica at Room Temperature. *Phys. Rev. Lett.*, **81**(Dec), 5876–5879.
- Mitchell, E. K., Fialko, Y., & Brown, K. M. 2015. Frictional properties of gabbro at conditions corresponding to slow slip events in subduction zones. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **16**(11), 4006–4020.
- Müser, Martin H. 2008. How static is static friction? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**(36), 13187–13188.
- Müser, Martin H. 2011. Velocity dependence of kinetic friction in the Prandtl-Tomlinson model. *Phys. Rev. B*, **84**(Sep), 125419.
- Müser, Martin H. 2015. *Theoretical Studies of Superlubricity*. Cham: Springer International Publishing. Pages 209–232.
- Nagata, K., Nakatani, M., & Yoshida, S. 2012. A revised rate- and state-dependent friction law obtained by constraining constitutive and evolution laws separately with laboratory data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **117**(B2), n/a–n/a. B02314.
- Nagata, Kohei, Nakatani, Masao, & Yoshida, Shingo. 2008. Monitoring frictional strength with acoustic wave transmission. *Geophysical Research Letters*, **35**(6).
- Nagy, Peter B. 1992. Ultrasonic classification of imperfect interfaces. *Journal of Nondestructive evaluation*, **11**(3-4), 127–139.
- Nakanishi, Hiizu, & Sneppen, Kim. 1997. Universal versus drive-dependent exponents for sandpile models. *Phys. Rev. E*, **55**(Apr), 4012–4016.
- Narayan, Onuttom, & Fisher, Daniel S. 1993. Threshold critical dynamics of driven interfaces in random media. *Phys. Rev. B*, **48**(Sep), 7030–7042.
- Nasrallah, Hussein. 2011 (Dec.). *Capillary adhesion and friction : an approach with the AFM Circular Mode*. Theses, Université du Maine.
- Niemeijer, A. R., & Spiers, C. J. 2007. A microphysical model for strong velocity weakening in phyllosilicate-bearing fault gouges. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **112**(B10).
- Niemeijer, André, Marone, Chris, & Elsworth, Derek. 2010. Frictional strength and strain weakening in simulated fault gouge: Competition between geometrical weakening and chemical strengthening. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **115**(B10).
- Niemeijer, André, Toro, Giulio Di, Griffith, W. Ashley, Bistacchi, Andrea, Smith, Steven A.F., & Nielsen, Stefan. 2012. Inferring earthquake physics and chemistry using an integrated field and laboratory approach. *Journal of Structural Geology*, **39**, 2 – 36.
- Niemeijer, A.R., & Spiers, C.J. 2006. Velocity dependence of strength and healing behaviour in simulated phyllosilicate-bearing fault gouge. *Tectonophysics*, **427**(1), 231 – 253. Deformation mechanisms, microstructure and rheology of rocks in nature and experiment.
- Nishida, Toshihiko, Obayashi, Akira, Haraguchi, Kazutoshi, & Shibayama, Mitsuhiro. 2012. Stress relaxation and hysteresis of nanocomposite gel investigated by SAXS and SANS measurement. *Polymer*, **53**(20), 4533–4538.
- Noda, H. 2016. Implementation into earthquake sequence simulations of a rate- and state-dependent friction law incorporating pressure solution creep. *Geophysical Journal International*, **205**(2), 1108–1125.
- Noda, Hiroyuki, & Lapusta, Nadia. 2013. Stable creeping fault segments can become destructive as a result of dynamic weakening. *Nature*, **493**(7433), 518–521.
- Noda, Hiroyuki, & Shimamoto, Toshihiko. 2010. A rate- and state-dependent ductile flow law of polycrystalline halite under large shear strain and implications for transition to brittle deformation. *Geophysical Research Letters*, **37**(9), n/a–n/a. L09310.
- Noel, Olivier, Mazeran, Pierre-Emmanuel, & Nasrallah, Hussein. 2012. Sliding Velocity Dependence of Adhesion in a Nanometer-Sized Contact. *Phys. Rev. Lett.*, **108**(Jan), 015503.
- Oden, J.T., & Martins, J.A.C. 1985. Models and computational methods for dynamic friction phenomena. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **52**(1), 527 – 634.

- Opitz, A., Ahmed, S.I.-U., Schaefer, J.A., & Scherge, M. 2002. Friction of thin water films: a nanotribological study. *Surface Science*, **504**, 199 – 207.
- Opitz, A., Ahmed, S.I.-U., Schaefer, J.A., & Scherge, M. 2003. Nanofriction of silicon oxide surfaces covered with thin water films. *Wear*, **254**(9), 924 – 929. Papers presented at the 280th We-Hereaus Seminar Integrating Friction and Wear Research.
- Opitz, A., Ahmed, S. I.-U., Scherge, M., & Schaefer, J.A. 2005. Nanofriction Mechanisms Derived from the Dependence of Friction on Load and Sliding Velocity from Air to UHV on Hydrophilic Silicon. *Tribology Letters*, **20**(3), 229–234.
- Opitz, A, Scherge, M, Ahmed, SI-U, & Schaefer, JA. 2007. A comparative investigation of thickness measurements of ultra-thin water films by scanning probe techniques. *Journal of applied physics*, **101**(6), 064310.
- Ouyang, Q., Ishida, K., & Okada, K. 2001. Investigation of micro-adhesion by atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, **169–170**, 644 – 648.
- Paczuski, Maya, & Boettcher, Stefan. 1996. Universality in Sandpiles, Interface Depinning, and Earthquake Models. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(Jul), 111–114.
- Palaci, Ismaël. 2007. *Atomic force microscopy studies of nanotribology and nanomechanics*. Ph.D. thesis, SB, Lausanne.
- Paolino, P, & Bellon, L. 2009. Frequency dependence of viscous and viscoelastic dissipation in coated micro-cantilevers from noise measurement. *Nanotechnology*, **20**(40), 405705.
- Papanikolaou, Stefanos, Bohn, Felipe, Sommer, Rubem Luis, Durin, Gianfranco, Zapperi, Stefano, & Sethna, James P. 2011. Universality beyond power laws and the average avalanche shape. *Nature Physics*, **7**(4), 316–320.
- Paruch, Patrycja, & Guyonnet, Jill. 2013. Nanoscale studies of ferroelectric domain walls as pinned elastic interfaces. *Comptes Rendus Physique*, **14**(8), 667 – 684. Disordered systems / Systèmes désordonnés.
- Perry, Scott S. 2004. Scanning Probe Microscopy Measurements of Friction. *MRS Bulletin*, **29**(7), 478–483.
- Persson, B. N. J. 1995. Theory of friction: Stress domains, relaxation, and creep. *Phys. Rev. B*, **51**(May), 13568–13585.
- Persson, B N J. 2000. *Sliding friction: physical principles and applications*. Second edition edn. Springer-Verlag.
- Persson, B.N.J., Albohr, O., Mancosu, F., Peveri, V., Samoilov, V.N., & Sivebaek, I.M. 2003. On the nature of the static friction, kinetic friction and creep. *Wear*, **254**(9), 835 – 851. Papers presented at the 280th We-Hereaus Seminar Integrating Friction and Wear Research.
- Persson, Bo. 2015. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Cham: Springer International Publishing. Chap. On the Fractal Dimension of Rough Surfaces, pages 235–248.
- Persson, Bo, & Tosatti, Erio. 1996. *Physics of sliding friction*. Vol. 311. Springer Science & Business Media.
- Persson, Bo, Carbone, Giuseppe, Samoilov, Vladimir N., Sivebaek, Ion M., Tartaglino, Ugo, Volokitin, Aleksandr I., & Yang, Chunyan. 2015. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Cham: Springer International Publishing. Chap. Contact Mechanics, Friction and Adhesion with Application to Quasicrystals, pages 249–287.
- Piétremont, O., & Troyon, M. 2001. Study of the Interfacial Shear Strength Pressure Dependence by Modulated Lateral Force Microscopy. *Langmuir*, **17**(21), 6540–6546.
- Piner, Richard, & Ruoff, Rodney S. 2002. Cross talk between friction and height signals in atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, **73**(9), 3392–3394.
- Piner, Richard D., & Mirkin, Chad A. 1997. Effect of Water on Lateral Force Microscopy in Air. *Langmuir*, **13**(26), 6864–6868.
- Popov, V. L. 2016. What does friction really depend on? Robust governing parameters in contact mechanics and friction. *Physical Mesomechanics*, **19**(2), 115–122.
- Popov, Valentin L. 2010. *Contact Mechanics and Friction*. Springer Berlin Heidelberg.
- Popov, Valentin L, & Gray, JAT. 2014. Prandtl-Tomlinson Model: A Simple Model Which Made History. *Pages 153–168 of: The History of Theoretical, Material and Computational Mechanics-Mathematics Meets Mechanics and Engineering*. Springer.



- Popov, V.L., Grzemba, B., Starcevic, J., & Fabry, C. 2010. Accelerated creep as a precursor of friction instability and earthquake prediction. *Physical Mesomechanics*, **13**(5), 283 – 291.
- Popova, Elena, & Popov, Valentin L. 2015. The research works of Coulomb and Amontons and generalized laws of friction. *Friction*, **3**(2), 183–190.
- Pugno, Nicola M., Yin, Qifang, Shi, Xinghua, & Capozza, Rosario. 2013. A generalization of the Coulomb's friction law: from graphene to macroscale. *Meccanica*, **48**(8), 1845–1851.
- Putelat, Thibaut, & Dawes, Jonathan H.P. 2015. Steady and transient sliding under rate-and-state friction. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **78**, 70 – 93.
- Putelat, Thibaut, Dawes, Jonathan H.P., & Willis, John R. 2010. Regimes of frictional sliding of a spring–block system. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **58**(1), 27 – 53.
- Putman, Constant A. J., Igarashi, Masaru, & Kaneko, Reizo. 1995. Single-asperity friction in friction force microscopy: The composite-tip model. *Applied Physics Letters*, **66**(23), 3221–3223.
- Rabinowicz, E. 1958. The Intrinsic Variables affecting the Stick-Slip Process. *Proceedings of the Physical Society*, **71**(4), 668.
- Rabinowicz, Ernest. 1951. The Nature of the Static and Kinetic Coefficients of Friction. *Journal of Applied Physics*, **22**(11), 1373–1379.
- Ramos, Osvanny. 2010. Criticality in earthquakes. Good or bad for prediction? *Tectonophysics*, **485**(1-4), 321–326.
- Ramos, Osvanny. 2011. Scale Invariant Avalanches: A Critical Confusion. in B Veress and JSzigethy, 32.
- Rastei, M. V., Heinrich, B., & Gallani, J. L. 2013. Puckering Stick-Slip Friction Induced by a Sliding Nanoscale Contact. *Phys. Rev. Lett.*, **111**(Aug), 084301.
- Reddy, K. A., Forterre, Y., & Pouliquen, O. 2011. Evidence of Mechanically Activated Processes in Slow Granular Flows. *Phys. Rev. Lett.*, **106**(Mar), 108301.
- Reimann, Peter, & Evstigneev, Mykhaylo. 2005. Description of atomic friction as forced Brownian motion. *New Journal of Physics*, **7**(1), 25.
- Reinen, Linda A., Tullis, Terry E., & Weeks, John D. 1992. Two-mechanism model for frictional sliding of serpentinite. *Geophysical Research Letters*, **19**(15), 1535–1538.
- Reitsma, M.G., Cain, R.G., Biggs, S., & Smith, D.W. 2006. Wear of a single asperity using Lateral Force Microscopy. *Tribology Letters*, **24**(3), 257–263.
- Renard, François, Beauprêtre, Sophie, Voisin, Christophe, Zigone, Dimitri, Candela, Thibault, Dysthe, Dag K., & Gratier, Jean-Pierre. 2012. Strength evolution of a reactive frictional interface is controlled by the dynamics of contacts and chemical effects. *Earth and Planetary Science Letters*, **341–344**, 20 – 34.
- Restagno, F., Bocquet, L., Crassous, J., & Charlaix, E. 2002. Slow kinetics of capillary condensation in confined geometry: experiment and theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **206**(1), 69 – 77.
- Rhee, T.H., Shin, M.W., & Jang, H. 2016. Effects of humidity and substrate hydrophilicity on nanoscale friction. *Tribology International*, **94**, 234 – 239.
- Rice, James R., Lapusta, Nadia, & Ranjith, K. 2001. Rate and state dependent friction and the stability of sliding between elastically deformable solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **49**(9), 1865 – 1898. The JW Hutchinson and JR Rice 60th Anniversary Issue.
- Riedo, E., Gnecco, E., Bennewitz, R., Meyer, E., & Brune, H. 2003. Interaction Potential and Hopping Dynamics Governing Sliding Friction. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(Aug), 084502.
- Riedo, Elisa, & Gnecco, Enrico. 2004. Thermally activated effects in nanofriction. *Nanotechnology*, **15**(4), S288.
- Riedo, Elisa, Lévy, Francis, & Brune, Harald. 2002. Kinetics of Capillary Condensation in Nanoscopic Sliding Friction. *Phys. Rev. Lett.*, **88**(Apr), 185505.
- Rosso, Alberto, Le Doussal, Pierre, & Wiese, Kay Jörg. 2009. Avalanche-size distribution at the depinning transition: A numerical test of the theory. *Phys. Rev. B*, **80**(Oct), 144204.

- Roth, R., Fajardo, O. Y., Mazo, J. J., Meyer, E., & Gnecco, E. 2014. Lateral vibration effects in atomic-scale friction. *Applied Physics Letters*, **104**(8), 083103.
- Roy, Mousumi, & Marone, Chris. 1996. Earthquake nucleation on model faults with rate- and state-dependent friction: Effects of inertia. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **101**(B6), 13919–13932.
- Rubinstein, Shmuel M., Cohen, Gil, & Fineberg, Jay. 2004. Detachment fronts and the onset of dynamic friction. *Nature*, **430**(Aug), 1005–1009.
- Rubinstein, Shmuel M., Barel, Itay, Reches, Ze'ev, Braun, Oleg M., Urbakh, Michael, & Fineberg, Jay. 2011. Slip Sequences in Laboratory Experiments Resulting from Inhomogeneous Shear as Analogs of Earthquakes Associated with a Fault Edge. *Pure and Applied Geophysics*, **168**(12), 2151–2166.
- Ruina, Andy. 1983. Slip instability and state variable friction laws. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **88**(B12), 10359–10370.
- Ruths, Marina, & Israelachvili, Jacob N. 2011. *Surface Forces and Nanorheology of Molecularly Thin Films*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Pages 107–202.
- Salmeron, M., Bluhm, H., Tatarkhanov, M., Ketteler, G., Shimizu, T. K., Mugarza, A., Deng, Xingyi, Herranz, T., Yamamoto, S., & Nilsson, A. 2009. Water growth on metals and oxides: binding, dissociation and role of hydroxyl groups. *Faraday Discuss.*, **141**, 221–229.
- Sang, Yi, Dubé, Martin, & Grant, Martin. 2001. Thermal Effects on Atomic Friction. *Phys. Rev. Lett.*, **87**(Oct), 174301.
- Santos, Sergio, & Verdager, Albert. 2016. Imaging Water Thin Films in Ambient Conditions Using Atomic Force Microscopy. *Materials*, **9**(3), 182.
- Schenk, Michael, Fütting, Manfred, & Reichelt, Rudolf. 1998. Direct visualization of the dynamic behavior of a water meniscus by scanning electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, **84**(9), 4880–4884.
- Scherge, M, & Gorb, S. 2001. *Biological Micro- and Nanotribology*. Springer - Berlin, Heidelberg, New York.
- Scholz, C H. 2002. *The Mechanics of Earthquakes and Faulting*. Cambridge University Press, Cambridge, England.
- Scholz, Christopher H. 1998. Earthquakes and friction laws. *Nature*, **391**, 37–42.
- Schwarz, U. D., Köster, P., & Wiesendanger, R. 1996. Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments. *Review of Scientific Instruments*, **67**(7), 2560–2567.
- Scuderi, Marco M., Carpenter, Brett M., & Marone, Chris. 2014. Physicochemical processes of frictional healing: Effects of water on stick-slip stress drop and friction of granular fault gouge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **119**(5), 4090–4105. 2013JB010641.
- Scuderi, MM, Marone, C, Tinti, E, Di Stefano, G, & Collettini, C. 2016. Precursory changes in seismic velocity for the spectrum of earthquake failure modes. *Nature geoscience*, **9**(9), 695–700.
- Sedin, Dana L., & Rowlen, Kathy L. 2000. Adhesion Forces Measured by Atomic Force Microscopy in Humid Air. *Analytical Chemistry*, **72**(10), 2183–2189. PMID: 10845361.
- Shapira, N., Lamhot, Y., Shpielberg, O., Kafri, Y., Ramshaw, B. J., Bonn, D. A., Liang, Ruixing, Hardy, W. N., & Auslaender, O. M. 2015. Disorder-induced power-law response of a superconducting vortex on a plane. *Phys. Rev. B*, **92**(Sep), 100501.
- Shimamoto, Toshihiko. 1986. Transition Between Frictional Slip and Ductile Flow for Halite Shear Zones at Room Temperature. *Science*, **231**(4739), 711–714.
- Shroff, Sameer S., & de Boer, Maarten P. 2016a. Full Assessment of Micromachine Friction Within the Rate-State Framework: Experiments. *Tribology Letters*, **63**(3), 1–15.
- Shroff, Sameer S., & de Boer, Maarten P. 2016b. Full Assessment of Micromachine Friction Within the Rate-State Framework: Theory and Validation. *Tribology Letters*, **63**(3), 1–12.
- Singh, Arun K, & Singh, TN. 2013. Simulation of frictional strength and steady relaxation using the rate and state dependent friction model. *Pure and Applied Geophysics*, **170**(3), 247–257.

- Sirghi, L. 2003. Effect of capillary-condensed water on the dynamic friction force at nanoasperity contacts. *Applied Physics Letters*, **82**(21), 3755–3757.
- Sirghi, L., Nakamura, M., Hatanaka, Y., & Takai, O. 2001. Atomic force microscopy study of the hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering and plasma enhanced chemical vapor depositions. *Langmuir*, **17**(26), 8199–8203.
- Sirghi, Lucel, Szoszkiewicz, Robert, & Riedo, Elisa. 2006. Volume of a Nanoscale Water Bridge. *Langmuir*, **22**(3), 1093–1098. PMID: 16430270.
- Snieder, Roel, Sens-Schönfelder, Christoph, & Wu, Renjie. 2017. The time dependence of rock healing as a universal relaxation process, a tutorial. *Geophysical Journal International*, **208**(1), 1–9.
- Socoliuc, Bennewitz, Gnecco, & Meyer. 2004. Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: entering a new regime of ultralow friction. *Physical Review Letters*, **92**(13), 163002.
- Song, Jie, Li, Qiang, Wang, Xiaofeng, Li, Jingyuan, Zhang, Shuai, Kjems, Jørgen, Besenbacher, Flemming, & Dong, Mingdong. 2014. Evidence of Stranski–Krastanov growth at the initial stage of atmospheric water condensation. *Nature communications*, **5**, 4837.
- Spagnuolo, E., Nielsen, S., Violay, M., & Di Toro, G. 2016. An empirically based steady state friction law and implications for fault stability. *Geophysical Research Letters*, **43**(7), 3263–3271. 2016GL067881.
- Spurr, RT. 1955. Creep and static friction. *British Journal of Applied Physics*, **6**(11), 402.
- Stesky, RM. 1978. Rock friction-effect of confining pressure, temperature, and pore pressure. *Pages 690–704 of: Rock Friction and Earthquake Prediction*. Springer.
- Stiernstedt, Johanna, Rutland, Mark W., & Attard, Phil. 2005. A novel technique for the in situ calibration and measurement of friction with the atomic force microscope. *Review of Scientific Instruments*, **76**(8), –.
- Svetlizky, Ilya, & Fineberg, Jay. 2014. Classical shear cracks drive the onset of dry frictional motion. *Nature*, **509**(May), 205–28.
- Szlufarska, Izabela, Chandross, Michael, & Carpick, Robert W. 2008. Recent advances in single-asperity nanotribo-logy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**(12), 123001.
- Szoszkiewicz, Robert, & Riedo, Elisa. 2005. Nucleation Time of Nanoscale Water Bridges. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(Sep), 135502.
- Taloni, Alessandro, Benassi, Andrea, Sandfeld, Stefan, & Zapperi, Stefano. 2015. Scalar model for frictional precursors dynamics. *Scientific reports*, **5**, 8086.
- Tambe, Nikhil S, & Bhushan, Bharat. 2005. Friction model for the velocity dependence of nanoscale friction. *Nano-technology*, **16**(10), 2309.
- Thome, T, Fouchez, S, & Delalande, S. 2009. Determination of silicone coating Young’s modulus using atomic force microscopy. *Physica B: Condensed Matter*, **404**(1), 22–25.
- Tian, Kaiwen, Gosvami, Nitya N., Goldsby, David L., Liu, Yun, Szlufarska, Izabela, & Carpick, Robert W. 2017. Load and Time Dependence of Interfacial Chemical Bond-Induced Friction at the Nanoscale. *Phys. Rev. Lett.*, **118**(Feb), 076103.
- Tian, Kaiwen, Goldsby, David L., & Carpick, Robert W. 2018. Rate and State Friction Relation for Nanoscale Contacts: Thermally Activated Prandtl–Tomlinson Model with Chemical Aging. *Phys. Rev. Lett.*, **120**(May), 186101.
- Trømborg, J. 2011 (June). *MODELLING THE ONSET OF DYNAMIC FRICTION, Importance of the Vertical Dimension*. M.Phil. thesis, University of Oslo.
- Trømborg, J., Scheibert, J., Amundsen, D. S., Thøgersen, K., & Malthe-Sørenssen, A. 2011. Transition from Static to Kinetic Friction: Insights from a 2D Model. *Phys. Rev. Lett.*, **107**(Aug), 074301.
- Trømborg, Jørgen Kjoshagen, Sveinsson, Henrik Andersen, Scheibert, Julien, Thøgersen, Kjetil, Amundsen, David Skålid, & Malthe-Sørenssen, Anders. 2014. Slow slip and the transition from fast to slow fronts in the rupture of frictional interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**(24), 8764–8769.

- Tse, Simon T., & Rice, James R. 1986. Crustal earthquake instability in relation to the depth variation of frictional slip properties. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **91**(B9), 9452–9472.
- van den Ende, M.P.A., Chen, J., Ampuero, J.-P., & Niemeijer, A.R. 2018. A comparison between rate-and-state friction and microphysical models, based on numerical simulations of fault slip. *Tectonophysics*, **733**, 273 – 295. Physics of Earthquake Rupture Propagation.
- van Honschoten, Joost W., Brunets, Nataliya, & Tas, Niels R. 2010. Capillarity at the nanoscale. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1096–1114.
- Van Spengen, W Merlijn, Turq, Viviane, & Frenken, Joost WM. 2010. The description of friction of silicon MEMS with surface roughness: virtues and limitations of a stochastic Prandtl–Tomlinson model and the simulation of vibration-induced friction reduction. *Beilstein journal of nanotechnology*, **1**(1), 163–171.
- Vanossi, Andrea, Manini, Nicola, Urbakh, Michael, Zapperi, Stefano, & Tosatti, Erio. 2013. Colloquium: Modeling friction: From nanoscale to mesoscale. *Rev. Mod. Phys.*, **85**(Apr), 529–552.
- Verdaguer, Albert, Weis, Christoph, Oncins, Gerard, Ketteler, Guido, Bluhm, Hendrik, & Salmeron, Miquel. 2007. Growth and Structure of Water on SiO<sub>2</sub> Films on Si Investigated by Kelvin Probe Microscopy and in Situ X-ray Spectroscopies. *Langmuir*, **23**(19), 9699–9703. PMID: 17696552.
- Walsh, Joseph B., & Goldsby, David L. 2008. Modeling the mechanics of rate and state friction with linear viscoelasticity. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **113**(B9).
- Wang, Rong, Hashimoto, Kazuhito, Fujishima, Akira, Chikuni, Makota, Kojima, Eiichi, Kitamura, Atsushi, Shimohigoshi, Mitsuhide, & Watanabe, Toshiya. 1997. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, **388**, 431–432.
- Wang, Xiaodong, Kim, Seong H., Chen, Cheng, Chen, Lei, He, Hongtu, & Qian, Linmao. 2015. Humidity Dependence of Tribochemical Wear of Monocrystalline Silicon. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**(27), 14785–14792. PMID: 26098989.
- Watson, Gregory S, Dinte, Bradley P, Blach, Jolanta A, & Myhra, Sverre. 2002. Demonstration of atomic scale stick-slip events stimulated by the force versus distance mode using atomic force microscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **35**(16), 2066.
- Weber, B., Suhina, T., Brouwer, A. M., & Bonn, D. 2019. Frictional weakening of slip interfaces. *Science Advances*, **5**(4).
- Weeks, Brandon L., Vaughn, Mark W., & DeYoreo, James J. 2005. Direct Imaging of Meniscus Formation in Atomic Force Microscopy Using Environmental Scanning Electron Microscopy. *Langmuir*, **21**(18), 8096–8098. PMID: 16114907.
- Westbrook, J Hi, & Jorgensen, P.J. 1965. Indentation creep of solids. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **233**(2), 425–+.
- Xiao, Xudong, & Qian, Linmao. 2000. Investigation of Humidity-Dependent Capillary Force. *Langmuir*, **16**(21), 8153–8158.
- Xu, L., Bluhm, H., & Salmeron, M. 1998a. An AFM study of the tribological properties of NaCl (100) surfaces under moist air. *Surface Science*, **407**(1), 251 – 255.
- Xu, Lei, Lio, Anna, Hu, Jun, Ogletree, D. Frank, & Salmeron, Miquel. 1998b. Wetting and Capillary Phenomena of Water on Mica. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**(3), 540–548.
- Yamada, Shinji. 2009. Structural aging and stiction dynamics in confined liquid films. *The Journal of Chemical Physics*, **131**(18).
- Yamashita, Futoshi, Fukuyama, Eiichi, & Mizoguchi, Kazuo. 2014. Probing the slip-weakening mechanism of earthquakes with electrical conductivity: Rapid transition from asperity contact to gouge comminution. *Geophysical Research Letters*, **41**(2), 341–347.
- Yang, Zhiping, Zhang, H. P., & Marder, M. 2008. Dynamics of static friction between steel and silicon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**(36), 13264–13268.
- Yoshizawa, Hisae, & Israelachvili, Jacob. 1993. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. Stick-slip friction of spherical and chain molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(43), 11300–11313.

- Zamora, R. R. M., Sanchez, C. M., Freire, F. L., & Prioli, R. 2004. Influence of capillary condensation of water in nanoscale friction. *physica status solidi (a)*, **201**(5), 850–856.
- Zhang, Jun, & Meng, Yonggang. 2015. Boundary lubrication by adsorption film. *Friction*, **3**(2), 115–147.
- Zhang, Lixian, & Zhao, Ya-pu. 2004. Adhesion of rough surfaces with plastic deformation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **18**(6), 715–729.
- Zhao, Gutian, Tan, Qiyan, Xiang, Li, Cai, Di, Zeng, Hongbo, Yi, Hong, Ni, Zhonghua, & Chen, Yunfei. 2015. Structure and properties of water film adsorbed on mica surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **143**(10).